

Sc N 72 / 19

T H E S E

présentée à

L'UNIVERSITE DE NANCY I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Marc HEIDER

Ingénieur des Industries Chimiques

PROPRIETES ELECTRIQUES DE QUELQUES COLORANTS

ORGANIQUES APPARTENANT AU GROUPE DES POLYMETHINECYANINES.

(Mesures de conductivité sur des poudres et des échantil-
lons monocristallins).

Soutenue publiquement le 22 Mars 1972 devant la
Commission d'Examen

Membres du Jury:

Président : Mr. R. GUILLIEN

Examineurs: MM. D. BALESDENT
J. NEEL

T H E S E

présentée à

L'UNIVERSITE DE NANCY I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Marc HEIDER

Ingénieur des Industries Chimiques

PROPRIETES ELECTRIQUES DE QUELQUES COLORANTS

ORGANIQUES APPARTENANT AU GROUPE DES POLYMETHINECYANINES.

(Mesures de conductivité sur des poudres et des échantillons monocristallins).

Soutenue publiquement le 22 Mars 1972 devant la
Commission d'Examen

Membres du Jury:

Président : Mr. R. GUILLIEN

Examineurs: MM. D. BALESDENT
J. NEEL

Digitized by the Internet Archive
in 2026

TABLE DES MATIÈRES

Page

- INTRODUCTION.....	1
- I. SYNTHÈSE DES COMPOSÉS ÉTUDIÉS.....	9
- II. TECHNIQUE GÉNÉRALE UTILISÉE.....	13
1/ Mise en forme des échantillons de poudre comprimée.....	13
2/ Séparation des monocristaux.....	13
3/ Cellules de mesure de conductivité.....	17
PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DE QUELQUES COLORANTS ORGANIQUES APPARTENANT AU GROUPE DES POLYMETHINECYANINES.	
(Mesures de conductivité sur des poudres et des échan- tillons monocristallins)	
1/ Influence de la nature du colorant sur la conductivité.....	21
2/ Influence du degré de compression sur la conductivité.....	21
3/ Influence de l'humidité sur la conductivité.....	25
4/ Influence de la température sur la conductivité.....	25
- IV. COMPARAISON AVEC TRAVAUX ANTÉRIEURS DE MÊME NATURE.....	29
- CONCLUSION GÉNÉRALE.....	31
- BIBLIOGRAPHIE.....	33

TABLE DES MATIERES

	Pages
- INTRODUCTION.....	1
- I. SYNTHESE DES COMPOSES ETUDIES.....	9
-II. TECHNIQUE GENERALE UTILISEE.....	13
1/Mise en forme des disques de poudre comprimée....	13
2/Elaboration des monocristaux.....	13
3/Cellules de mesure de conductivité.....	17
a)Echantillons de poudre comprimée.....	17
b)Monocristaux.....	18
4/Dispositif de mesure de résistances.....	18
-III. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	19
A/Essais effectués sur des poudres comprimées.....	19
1)Validité de la mesure de conductivité faite sur une poudre comprimée.....	19
2)Relation entre le degré de conjugaison et la conductivité électrique statique.....	25
3)Influence de l'eau sur les caractéristiques électriques.....	29
B/Essais effectués sur des échantillons monocris- tallins.....	34
- IV. <u>COMPARAISON AVEC TRAVAUX ANTERIEURS ET COMMENTAI-</u> <u>RE DES RESULTATS</u>	36
- CONCLUSION GENERALE.....	39
- BIBLIOGRAPHIE.....	47

I N T R O D U C T I O N

Les composés organiques sont habituellement considérés, du fait de la nature principalement covalente des liaisons qui en assemblent les atomes, comme des isolants électriques. Pourtant certains d'entre eux ont une résistivité inférieure à $10^{10} \Omega \text{ cm}$ et leur étude plus approfondie a montré d'une part que cette conductivité pouvait être de nature électronique (absence de polarisation après passage prolongé du courant) et d'autre part qu'elle variait généralement en fonction de la température en suivant une loi exponentielle:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \frac{E_{th}}{2kT} \right)$$

σ : conductivité électrique à la température T

σ_0 : constante ayant les dimensions d'une conductivité

E_{th} : énergie d'activation de conductivité

k : constante de Boltzmann

T : température absolue.

Un rapprochement entre ce comportement et celui des semi-conducteurs minéraux est à l'origine du terme de semi-conductivité organique ou moléculaire.

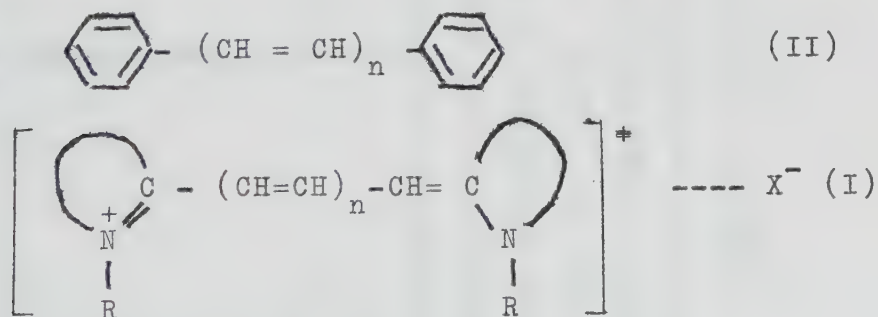
.../...

exactement cette grandeur qu'en s'assurant avec soin de la bonne définition de tous les paramètres extérieurs (conditionnement de l'échantillon).

D'une façon générale, il n'apparaît pas que les composés organiques dont la molécule est très conjuguée soient particulièrement conducteurs⁽⁵⁾ Leur résistivité à l'état sec est toujours supérieure à $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. Au contraire des conductivités anormalement élevées (de l'ordre de $1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) sont rapportées dans le cas de certains complexes à transfert de charge isolables à l'état cristallisé comme les associations de stoechiométrie 1-2 entre les amines organiques et le tétracyanoquinodiméthane par exemple.

Lors de cette documentation, nous avons toutefois constaté que toutes les structures conjuguées n'avaient pas été systématiquement envisagées.

Si l'on trouve par exemple des résultats relativement complets relatifs à des structures polyméthiniques linéaires du type diphényl-polyène II (Tab. I) nous n'avons découvert que des indications très partielles sur des dérivés voisins comme les cyanines I



(les lignes circulaires terminales représentent des hétérocycles azotés).

.../...

Nature du diphenylpolyène valeur de n	Conductivité à 150°C ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Energie d'activation E_{th} (e.V.)	Intervalle de température (°C)
n = 2	10^{-10}	4,18 ($\pm 0,30$)	70 - 100
n = 3	10^{-14}	4,10 ($\pm 0,20$)	130 - 160
n = 4	10^{-12}	3,60 ($\pm 0,08$)	150 - 180
n = 5	10^{-10}	4,10 ($\pm 0,04$)	110 - 150
n = 6	$2 \cdot 10^{-11}$	3,00 ($\pm 0,18$)	125 - 190
n = 7	10^{-12}	3,40 ($\pm 0,04$)	140 - 190

Les déterminations sont faites sous une tension continue de 300 volts sur des produits préalablement desséchés et dégazés sous un vide de 10^{-6} mm de mercure et maintenus pendant la mesure sous 10^{-1} mm Hg. Il s'agit d'échantillons monocristallins de forme orthorhombique et les valeurs rapportées sont relatives à la direction $[110]$.

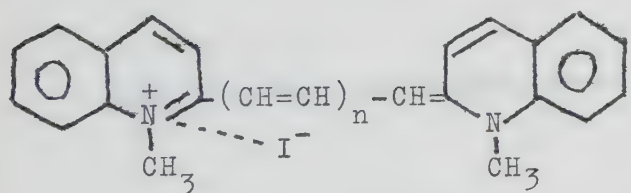
Tab.I - Caractéristiques électriques des diphenylpolyènes d'après (⁶)

Pourtant, l'écriture des différentes formules électromères (Fig.1) d'une triméthine cyanine ($n = 1$ dans I) suggère graphiquement un phénomène de conductivité intramoléculaire.

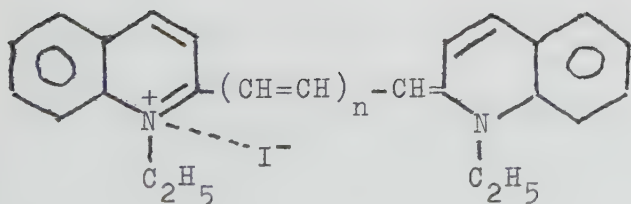
En outre, on sait déjà que le comportement optique de ces composés diffère notablement de celui des diphenylpolyènes. Alors que la longueur d'onde du maximum d'absorption d'une cyanine croît linéairement en fonction de l'indice n (Tab.II), celui des diphenylpolyènes obéit à une loi en $\sqrt{n}$.

Il nous a donc paru utile d'apporter un complément d'information sur les propriétés électriques des cyanines. Du point de vue expérimental, ces composés nous ont paru bien adaptés. Ils peuvent être isolés sous forme cristallisée dans un état de pureté convenable et la synthèse permet d'obtenir des espèces dont la structure peut être modifiée très progressivement en changeant la nature des hétérocycles terminaux, celle des substituants R , celle des anions associés X^- . Les composés décrits dans la littérature correspondent à des valeurs de n comprises entre 0 et 5.

Les travaux que nous résumerons dans ce qui va suivre concernent les composés suivants:



$n=1$ dérivé I_a
 $n=2$ dérivé I_b
 $n=3$ dérivé I_c



$n=1$ dérivé II_a
 $n=2$ dérivé II_b
 $n=3$ dérivé II_c

.../...

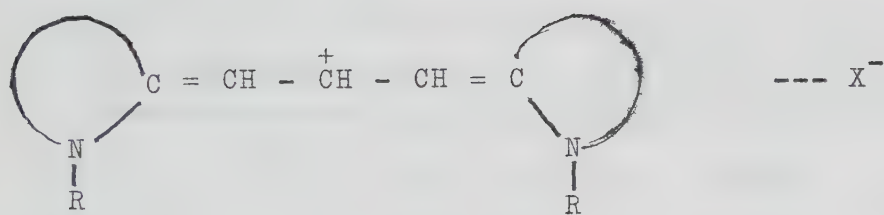
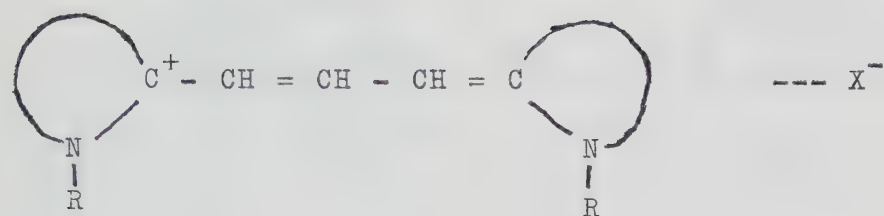
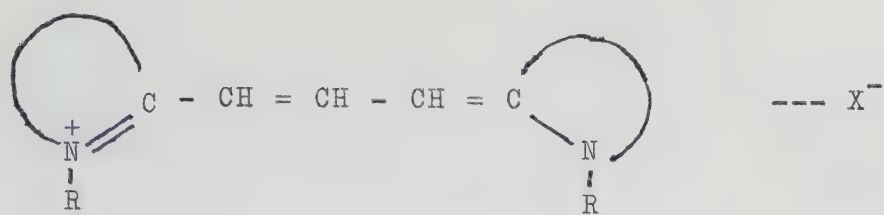
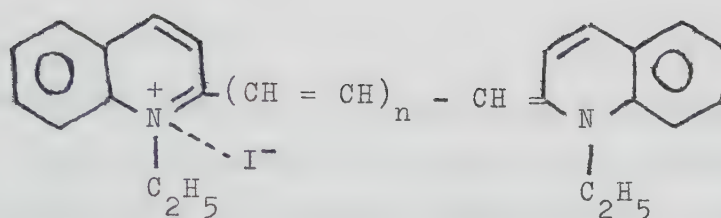


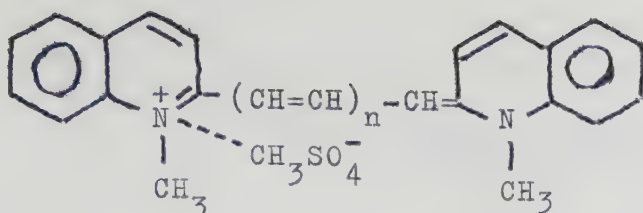
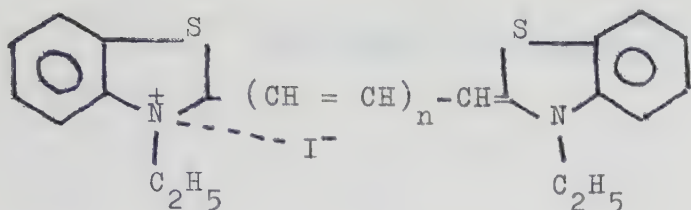
Fig.1 : Formes électromères d'une triméthinecyanine.



Valeur de n	Longueur d'onde du maximum d'absorption(Å)
0	5250
1	6050
2	7080
3	8100

$$\lambda_{\text{max.}} \approx \lambda_0 + Kn \quad (K \approx 1000 \text{ Å})$$

Tab.II : Position du maximum d'absorption d'une cyanine.

n=1 dérivé III_an=1 dérivé IV_an=2 dérivé IV_bn=3 dérivé IV_c

Nos premiers essais, effectués sur des poudres comprimées nous ont posé la question de savoir si la mesure de conductivité effectuée sur une poudre comprimée est véritablement représentative du solide organique, la microtexture des prises d'essais pouvant contribuer à la résistance mesurée d'une manière qui restait à préciser. En particulier le rôle joué par l'humidité ou des gaz fixés par le solide pulvérulent avant sa mise en forme se devait d'être défini.

Les échantillons monocristallins présentent naturellement l'avantage sur les éprouvettes polycristallines de permettre des mesures fiables et plus complètes dans les trois dimensions. La littérature ne faisant pas mention de l'existence de monocristaux de cyanines, nous avons cherché à en obtenir par les techniques habituelles de croissance en solution. Celles-ci s'avérant inefficaces, nous avons été conduit à mettre au point une méthode nouvelle.

Le plan du rapport qui suit répond à cet ensemble de préoccupations.

Section I : Synthèse des composés étudiés,

Section II: Technique générale utilisée,

Section III: Résultats expérimentaux,

Section IV : Comparaison avec des travaux antérieurs et commentaire des résultats.

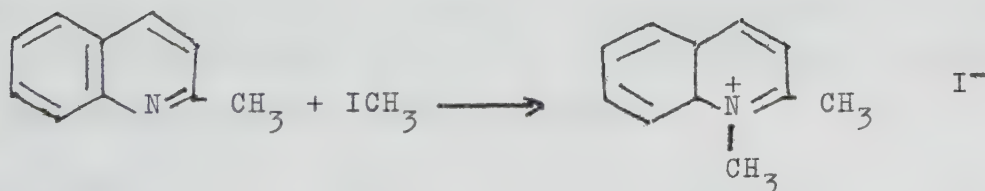
S E C T I O N I

SYNTHESE DES COMPOSES ETUDIES.

Les cyanines étudiées ont été préparées à partir de sels quaternaires d'amines tertiaires en opérant suivant des procédés classiques. Elles ont ensuite été recristallisées dans le méthanol sous atmosphère d'azote. Leur pureté a été vérifiée par spectroscopie ultraviolette et visible et également par chromatographie sur couche mince d'alumine (solvant: chloroforme; éluant: acétone).

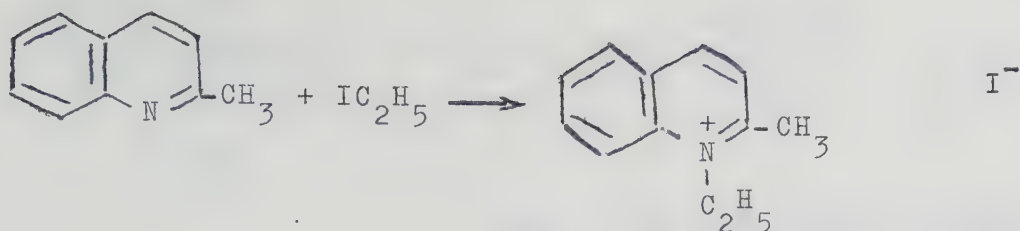
1 - SYNTHESE DES SELS DE QUINALDINIUM ET DE BENZOTHAZOLIUM

Les iodures quaternaires sont obtenus en condensant l'amine tertiaire avec un excès de 20% d'iodure de méthyle ou d'éthyle. La quaternisation est effectuée dans un solvant à l'ébullition, dont le volume est du même ordre que celui de base, pendant une durée qui est fonction de la réaction effectuée (⁷). Le dérivé obtenu est lavé à l'acétone, à l'éther et recristallisé dans l'alcool absolu.

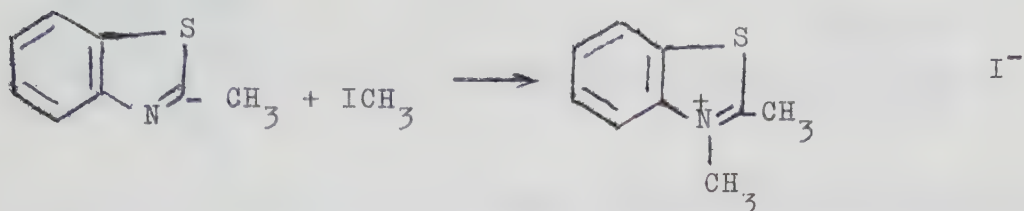


(Solvant: acétone; durée d'ébullition: deux heures; F = 195°C)

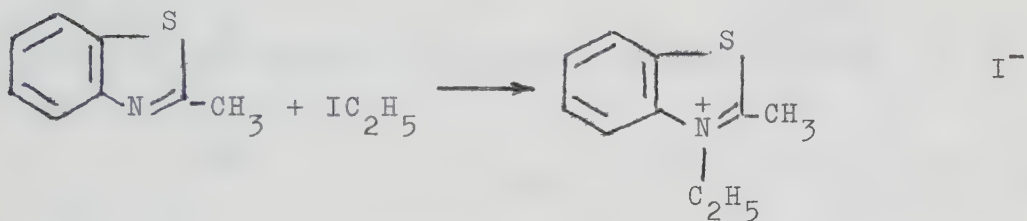
.../...



(Solvant:éthanol; durée d'ébullition:trois heures;F=234°C)



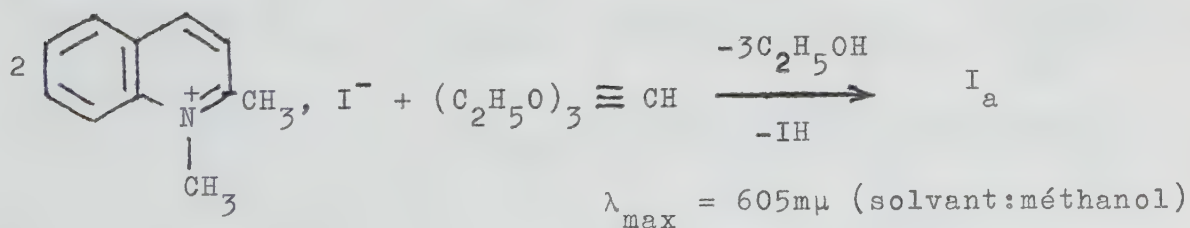
(Solvant:cyclohexanone; durée d'ébullition: une heure;F=225°C)



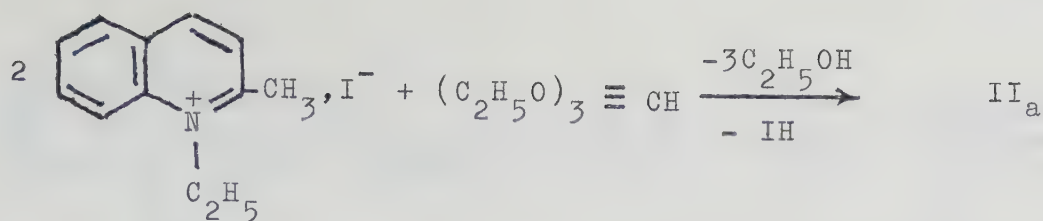
(Solvant:cyclohexanone;durée d'ébullition:seize heures;F=196°C)

2 - SYNTHESE DES TRIMETHINES CYANINES I_a;II_a;III_a et IV_a.

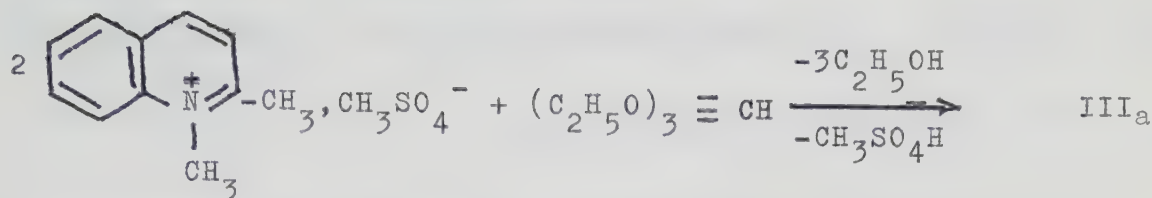
Elles sont toutes préparées par action de l'orthoformiate d'éthyle (en excès de 100%) sur le sel quaternaire qui convient. Il suffit de mélanger les deux réactifs dans la pyridine, qui tient lieu à la fois de solvant et de catalyseur, et de porter au reflux pendant 1h.30 ⁽⁸⁾. La purification est effectuée par recristallisation dans le méthanol.



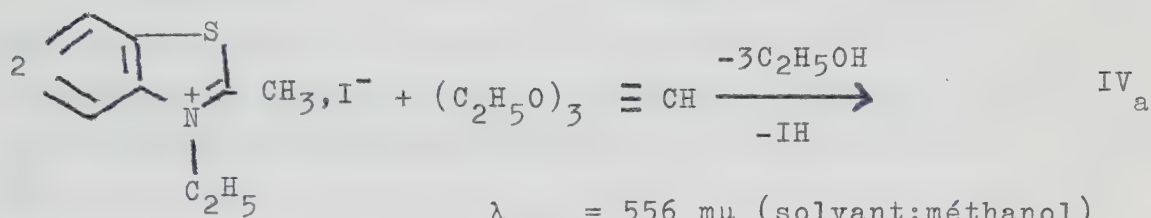
.../...



$$\lambda_{\text{max}} = 596 \text{ m}\mu (\text{solvant: m}\acute{\text{e}}\text{thanol})$$



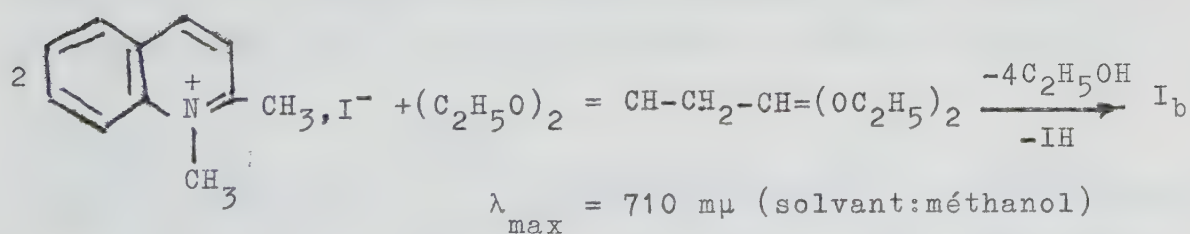
$$\lambda_{\text{max}} = 605 \text{ m}\mu (\text{solvant: m}\acute{\text{e}}\text{thanol})$$



$$\lambda_{\text{max}} = 556 \text{ m}\mu (\text{solvant: m}\acute{\text{e}}\text{thanol})$$

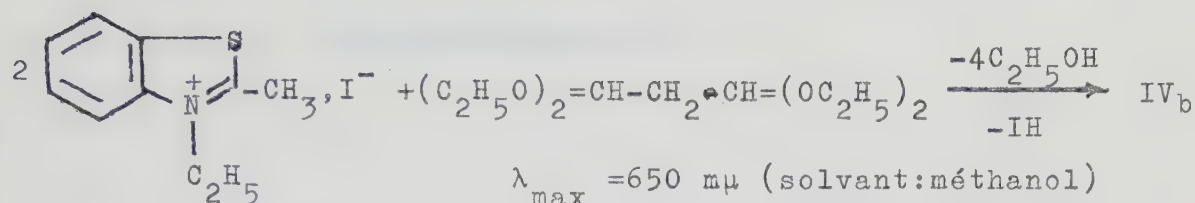
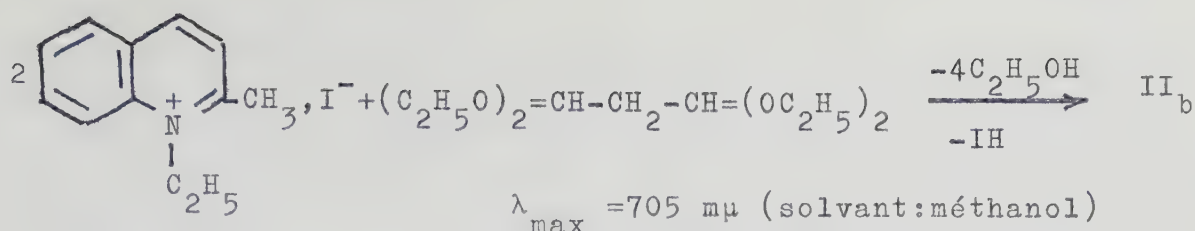
3 - SYNTHÈSE DES PENTAMÉTHINES CYANINES I_b, II_b, IV_b

Elles sont obtenues par une réaction analogue à la précédente en utilisant comme agent de condensation le tétraéthoxypropane. Afin de laisser à un intermédiaire réactionnel le temps de se former il convient de porter le mélange réactionnel lentement à l'ébullition (en deux heures environ) avant de maintenir le reflux pendant trois heures ⁽⁸⁾. Les pentaméthines cyanines étant lentement oxydables, la synthèse et la recristallisation doivent être conduites en atmosphère inerte.



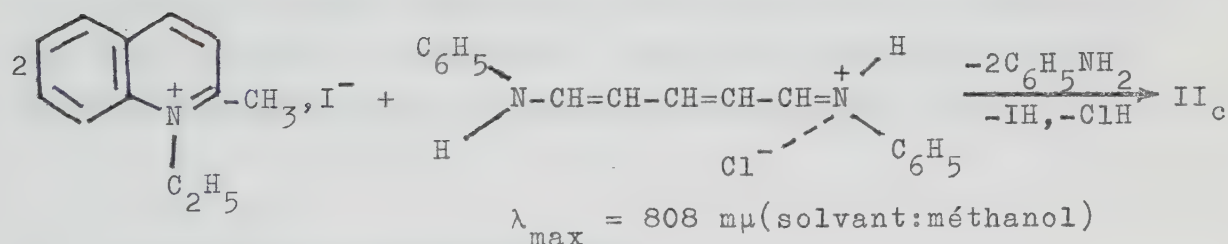
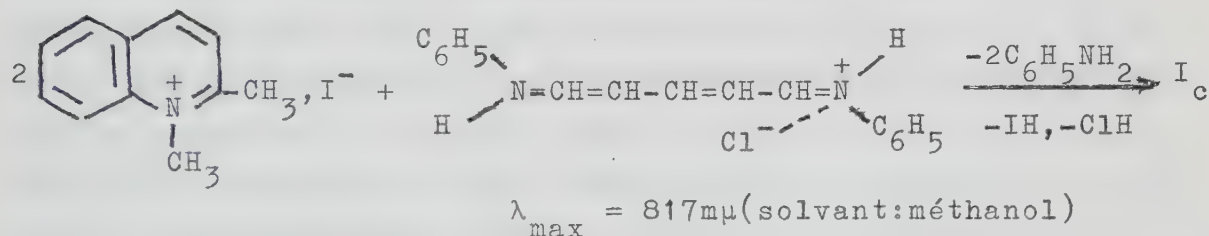
$$\lambda_{\text{max}} = 710 \text{ m}\mu (\text{solvant: m}\acute{\text{e}}\text{thanol})$$

.../...

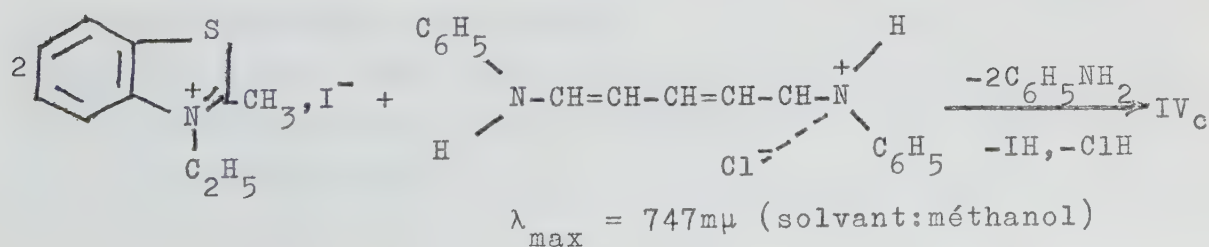


4 - SYNTHÈSE DES HEPTAMETHINES CYANINES I_c, II_c, IV_c.

Les cyanines I_c et II_c sont préparées en condensant sous agitation le sel quaternaire avec le chlorhydrate de 1-anilino 5-anilopenta-1,3 diène dans le mélange volume à volume pipéridine-alcool absolu sous agitation à 60°C pendant quinze minutes (9)



Le dérivé heptaméthinique IV_c est obtenu d'une manière un peu différente, la condensation étant effectuée dans l'alcool en présence d'éthylate de sodium qui joue le rôle de catalyseur.



.../...

S E C T I O N I I

TECHNIQUE GENERALE UTILISEE

1 - MISE EN FORME DES DISQUES DE POUDRE COMPRISEE.

Le produit pulvérulent est préalablement dégazé à 60°C sous un vide de $2 \cdot 10^{-4}$ torr, lequel suffit pour que les résultats soient reproductibles. Les disques échantillons sont formés en comprimant la poudre sous une pression de 7,5 tonnes par cm^2 . L'opération a lieu sous vide ou en atmosphère contrôlée, à une température comprise entre 20°C et 60°C. A cette fin on utilise un moule analogue à ceux qui servent en spectroscopie infra-rouge; ce dispositif est placé dans une enceinte évacuable qui peut être chauffée par une résistance électrique.

2 - ELABORATION DES MONOCRISTAUX.

Bien que, contrairement à ce qu'il pourrait sembler à priori, les grandeurs électriques mesurées sur des échantillons de poudres comprimées puissent être tout à fait représentatives du solide monocristallin pondéré suivant toutes les orientations spatiales, comme nous le montrerons plus loin, il n'en est pas moins vrai qu'il est préférable d'opérer, si on le peut, sur des monocristaux.

Les valeurs expérimentales qu'ils permettent d'atteindre ont l'avantage d'être plus complètes puisque la conductivité peut être mesurée suivant les différentes directions cristallographiques. En outre, il n'est pas nécessaire dans ce cas de faire une étude critique approfondie de la méthode afin d'en éprouver la validité.

La littérature reste muette quant à l'obtention d'échantillons monocristallins de cyanines. Le point de fusion élevé de ces dérivés ne permet pas d'envisager d'opérer à l'état fondu ou en phase vapeur. Ces substances ne manifestent qu'une aptitude médiocre à la cristallisation ce qui nous a conduit à mettre au point une technique originale adaptée.

Le procédé classique qui consiste à refroidir lentement une solution saturée ne nous a donné aucun résultat positif après divers essais dans différents solvants soit parce que le colorant ne cristallise pas convenablement, soit parce que la variation de la solubilité avec la température est trop faible.

Par contre, nous avons pu aboutir en évaporant lentement une solution de cyanine dans le diméthylformamide (parmi les solvants courants ce liquide est le seul qui ait permis une cristallisation correcte). Pour effectuer cette opération à température modérée et pour éviter une oxydation nous nous sommes placé sous pression réduite en atmosphère inerte (20 torrs d'azote).

Le principal problème à résoudre consiste à éviter la formation d'un film polycristallin se déposant sur les parois du bécher contenant la solution. En effet le ménisque liquide qui assure la jonction de la surface du solvant avec le récipient offre une superficie importante à l'apport de chaleur. La sur-saturation locale qui en est la conséquence doit être évitée. On tourne cette difficulté en provoquant un courant de convection au sein du liquide par un chauffage préférentiel à travers la région latérale inférieure du bécher.

.../...

Description de la technique utilisée (fig.2)

Un bécher en pyrex de 150 ml est disposé dans une enceinte évacuable en acier contenant de l'azote sous une pression de 20 torrs à 18°C. La position exacte de ce récipient est ajustée en hauteur et en direction par des écrous qui permettent de déplacer le support qui le maintient en place (une bride munie d'un joint torique situé à la partie haute permet d'accéder à l'intérieur du dispositif).

La paroi métallique extérieure du montage supporte quatre enroulements chauffants indexés E_1 E_2 E_3 E_4 (fig.2) qui fournissent de la chaleur au bécher respectivement par son orifice supérieur, par sa paroi latérale, par sa région latérale inférieure et par le fond. De la laine d'amiante assure l'isolement thermique par endroits.

L'ensemble est complété par un serpentin de refroidissement situé entre E_1 et E_2 qui a un double but.

- diminuer l'apport de chaleur par la ~~partie~~ latérale haute ce qui revient à restreindre le chauffage du ménisque de liquide,
- rendre le chauffage superficiel pratiquement indépendant du chauffage inférieur ce qui facilite beaucoup la mise au point du dispositif (une partie de la chaleur fournie par les enroulements inférieurs est dérivée par convection vers la partie haute).

En outre, le fond du bécher est muni de trois "pointes de feu" qui supportent un verre de montre. Son rôle est de contenir le germe cristallin et de guider le courant de convection liquide.

Mise en oeuvre

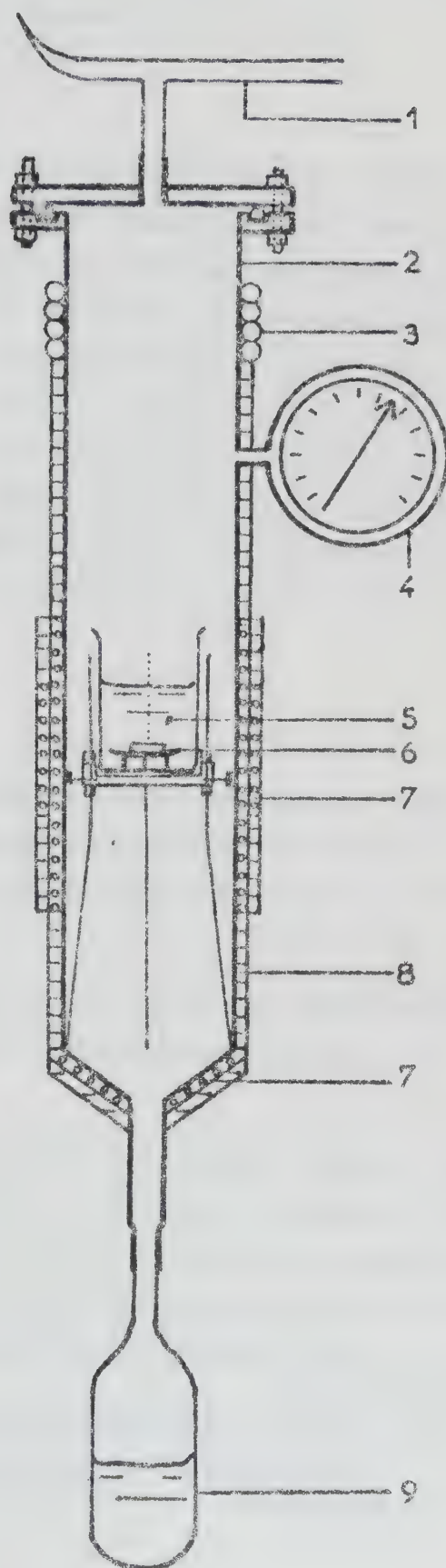
La quantité d'azote correspondant à une pression de 20 torrs (mesurés à l'aide d'un tube barométrique) est introduite

Fig. 2

DISSANCE CRISTALLINE

- (1) tube en pyrex à sceller
- (2) enceinte en acier
- (3)serpentin de refroidissement à eau
- (4) vacuomètre
- (5) solution à évaporer
- (6) monocristal
- (7) cordon chauffant
- (8) laine d'amiante
- (9) ampoule en pyrex recueillant le solvant condensé.

(échelle : 1/4)



après que l'enceinte ait été évacuée par un pompage approprié qui évite un dégazage trop rapide de la solution.

Le dispositif est ensuite scellé au niveau du tube de pyrex situé sur la bride supérieure (fig.2); un vacuomètre métallique soudé permet de vérifier l'étanchéité du montage.

Réglage du chauffage.

La mise au point des proportions relatives de chaleur apportées par les divers enroulements chauffants est simplifiée si l'on remarque que l'aspect du film qui se forme éventuellement sur la paroi verticale du bécher n'est pas le même suivant que le chauffage est trop superficiel (dépôt strié horizontalement) ou trop latéral (dépôt continu). En outre un courant de convection liquide trop énergique (chauffage par la partie basse trop intense) a pour conséquence la formation d'un précipité polycristallin dans le verre de montre et sous celui-ci sans qu'il se forme ni de cristal convenable ni de film sur la paroi.

Résultats obtenus.

Les échantillons monocristallins sont obtenus en deux évaporations successives. La première, d'une durée de dix à vingt jours, permet d'obtenir des cristaux petits qui servent de germes pour la seconde.

Nous avons pu faire croître de la sorte des monocristaux monocliniques développés dans les trois dimensions dans le cas des sept dérivés suivants:

- iodure de bi(méthyl-1 quinolyl)-2,2' triméthine cyanine (I_a)
- iodure de bi(éthyl-1 quinolyl)-2,2' triméthine cyanine (II_a)
- iodure de bi(éthyl-1 benzothiazolyl)-2,2' triméthine cyanine(IV_a)
- iodure de bi(éthyl-1 quinolyl)-2,2'pentaméthine cyanine (II_b)
- iodure de bi(éthyl-1 benzothiazolyl)-2,2' pentaméthine
cyanine (IV_b)
- iodure de bi(éthyl-1 quinolyl)-2,2'heptaméthine cyanine (II_c)
- iodure de bi(éthyl-1 benzothiazolyl)-2,2' heptaméthine
cyanine(IV_c)

.../...

3 - CELLULES DE MESURE DE CONDUCTIVITE

a) Echantillons de poudre comprimée.

Les disques étudiés ont été généralement introduits dans une cellule de mesure qui est la reproduction d'un dispositif antérieurement décrit par YU et BUVET (¹⁰). L'éprouvette est intercalée entre les deux demi-parties d'un tube de pyrex en forme de U. Les compartiments sont remplis de mercure et assemblés par serrage (Fig.3). Le tout est disposé dans un bain de mercure qui est maintenu à température constante (essais effectués entre -25°C et +60°C) grâce à une circulation thermostatique extérieure. L'enveloppe de mercure intermédiaire est reliée à la terre afin d'assurer la protection électrostatique de la cellule et de dériver les courants superficiels localisés sur la tranche de l'échantillon. Le produit organique est ainsi parfaitement isolé de l'atmosphère extérieure et l'impossibilité de tout échange permet de faire des mesures sur des prises d'essai contenant une quantité déterminée d'un absorbant volatil.

Dans certains cas les pastilles évoluent lorsqu'elles sont portées à une température supérieure à l'ambiante. Ces transformations sont dues soit à un comportement mécanique particulier à certains échantillons solides qui ont tendance à se désagréger, soit à un début d'oxydation lorsqu'on opère avec une penta ou une heptaméthine cyanine qui a été comprimée dans une atmosphère contenant de l'oxygène.

Afin de disposer d'un intervalle de température suffisamment large pour déterminer correctement une énergie d'activation il est alors nécessaire d'effectuer des mesures à des températures qui sont inférieures au point de solidification du mercure. Dans ce but, nous avons conçu un second dispositif où les contacts sont assurés par des intercalaires de graphite. Le disque étant formé dans les conditions qui ont déjà été décrites, on enduit ses deux faces de graphite et on procède à une seconde compression sous une contrainte modérée (1,5 tonne par cm²).

.../...

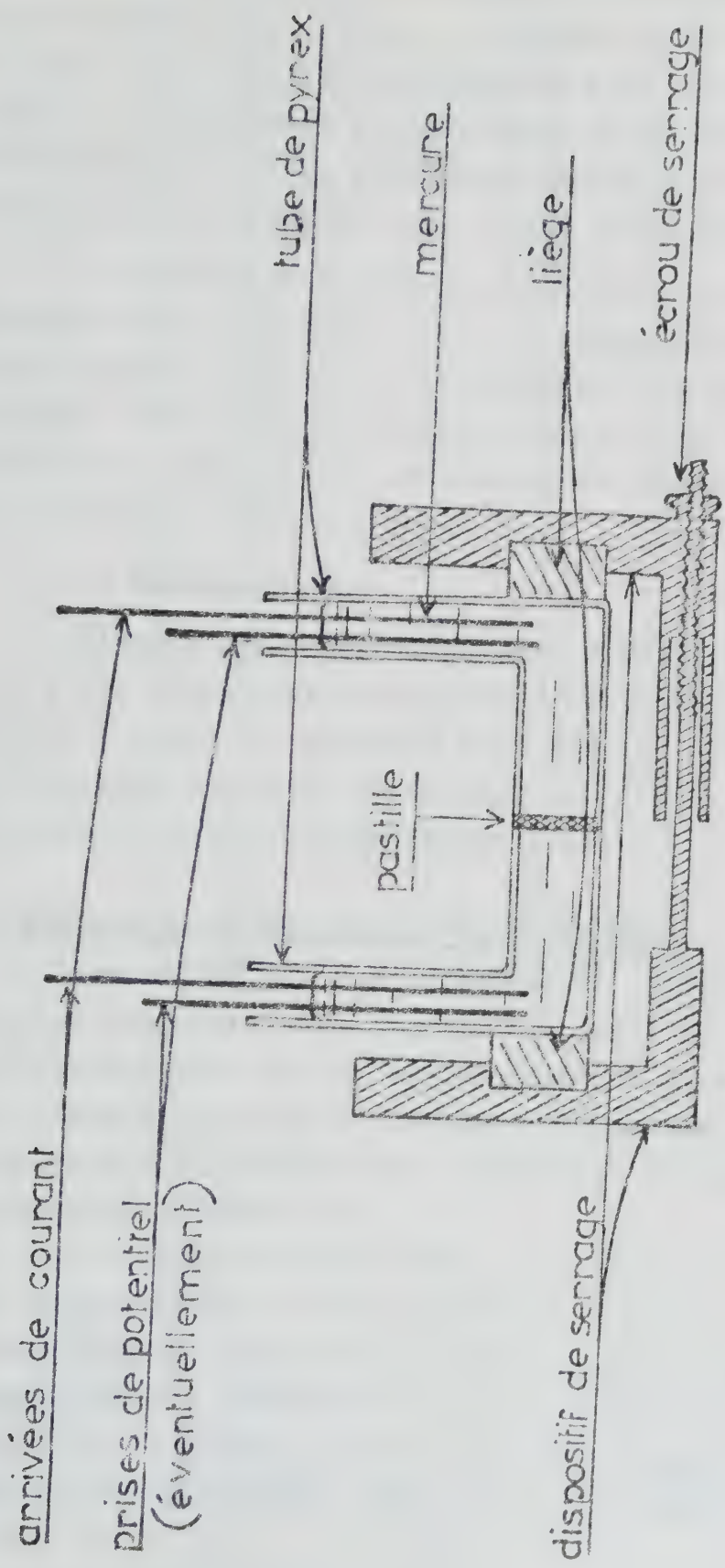


Fig. n°3

La pastille se trouve ainsi recouverte de deux fines couches conductrices chimiquement inertes et peut être insérée entre deux électrodes de laiton. La cellule ainsi constituée est placée dans une enceinte métallique (Fig.4) remplie d'azote, laquelle est finalement plongée dans un mélange réfrigérant d'acétone et de neige carbonique agité mécaniquement dont la température est ajustée avec l'aide d'une résistance chauffante.

L'expérience montre que les contacts électriques qui sont assurés soit directement entre le produit organique et le mercure liquide, soit par l'intermédiaire de graphite sont satisfaisants. En effet en mesurant par les deux procédés la résistivité d'un même produit on trouve des valeurs qui ne diffèrent pas de plus de 15%.

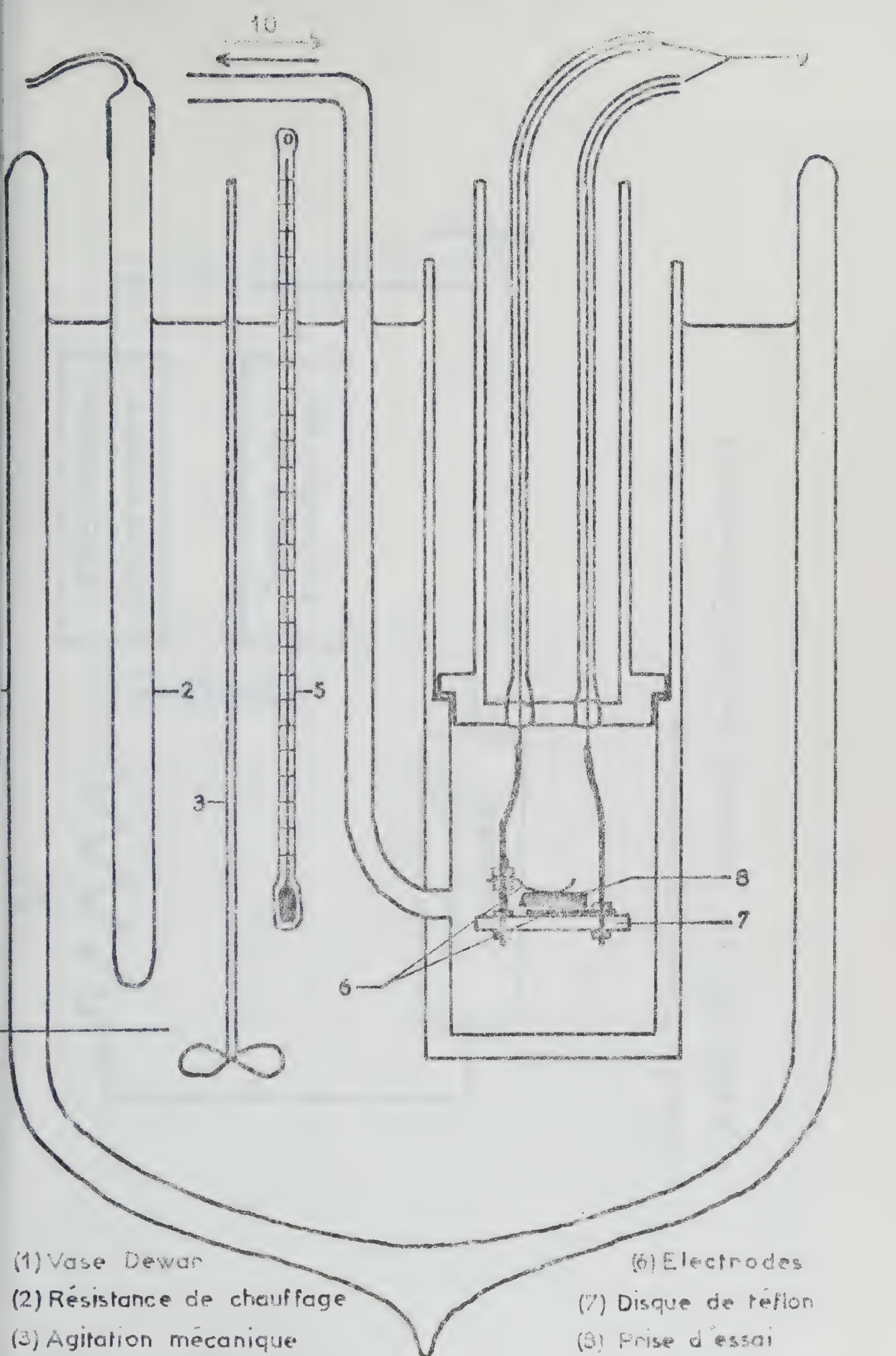
b) Monocristaux

L'étude des caractéristiques électriques des monocristaux a été faite sous atmosphère d'azote entre -20°C et $+80^{\circ}\text{C}$ grâce à l'enceinte évacuée déjà décrite (Fig.4). Les contacts sont assurés par de la laque d'or qui assure la jonction entre le colorant et les électrodes de laiton.

4 - DISPOSITIF DE MESURE DES RESISTANCES

Les essais ont été effectués en courant continu avec un pont qui rassemble une alimentation FONTAINE H 450 et un électromètre KEITHLEY 610 BR. La précision du montage est accrue par l'adjonction d'un générateur à intensité constante (source de picoampères KEITHLEY 261) qui permet d'appliquer la méthode d'opposition (Schéma 5).

Les cellules sont reliées à l'électromètre par des câbles coaxiaux. Nous avons adopté des cordons à diélectrique en polyéthylène et ayant subi un traitement antistatique (câble antisignal R.G.58 CUAS). Les fiches et embases sont isolées par du téflon et les parties en contact sont recouvertes d'argent passivé. Il est préférable d'effectuer les soudures à l'étain pur.



- | | |
|-----------------------------|-----------------------------|
| (1) Vase Dewar | (6) Electrodes |
| (2) Résistance de chauffage | (7) Disque de téflon |
| (3) Agitation mécanique | (8) Prise d'essai |
| (4) Mélange thermostatique | (9) Arrivées de courant |
| (5) Thermomètre | (10) Vide ou entrée d'azote |

Fig.4 Mesure de conductivité à basse température

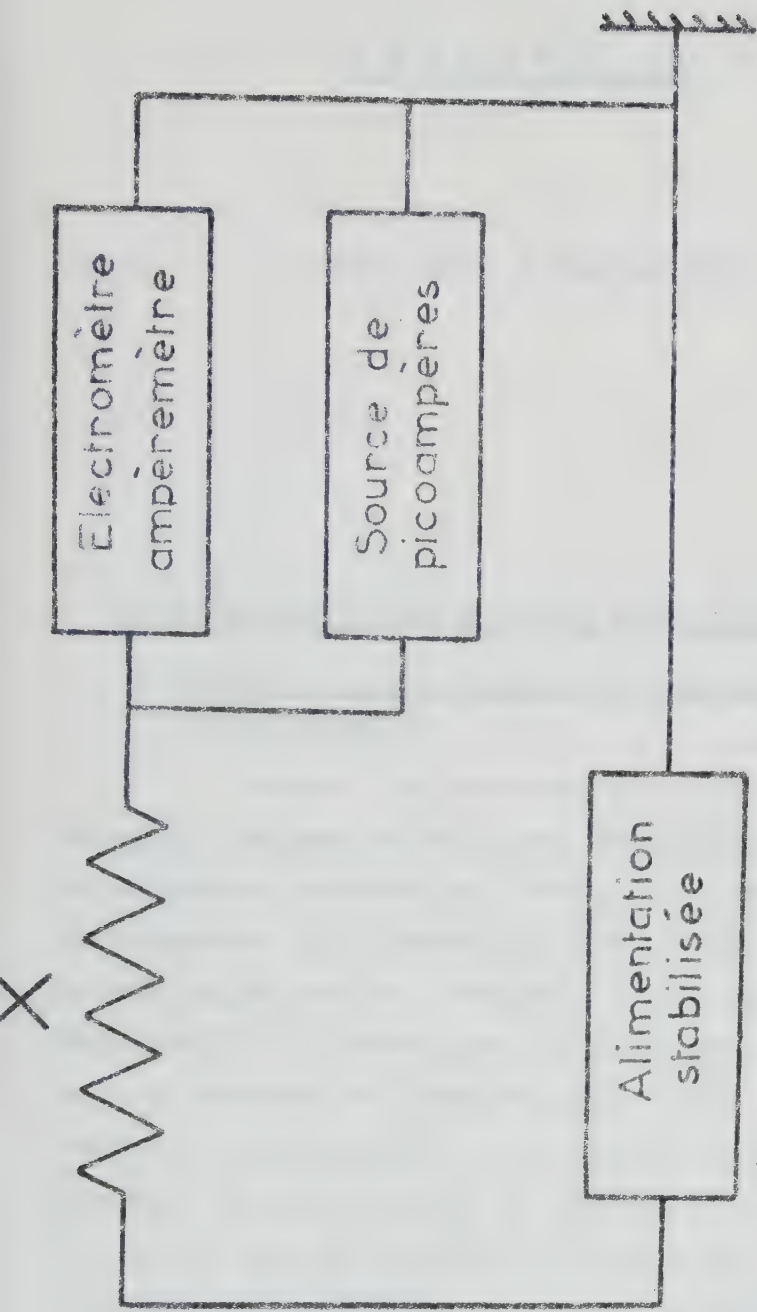


schéma 5 : Mesure de conductivité.

(L'échantillon est schématisé par la résistance X)

S E C T I O N I I I

RESULTATS EXPERIMENTAUX.

A - ESSAIS EFFECTUES SUR DES ECHANTILLONS DE POUDRE COMPRIMEE

I/Validité de la mesure de conductivité faite sur une poudre comprimée.

A propos des mesures de résistance électrique faites sur des disques obtenus par compression de poudres organiques, de nombreux auteurs ont invoqué la contribution éventuelle des résistances additionnelles dues à la structure considérée comme lacunaire, du solide examiné. C'est ainsi que HUGGINS et SHARBAUGH⁽¹¹⁾ préconisent d'éliminer ces effets intergranulaires en opérant en courant alternatif de haute fréquence. En réalité, il apparaît au contraire qu'il n'est pas possible d'atteindre de cette façon la résistivité intrinsèque du produit étudié et que la conductivité qui est expérimentalement observée dans ces conditions, augmente constamment avec la fréquence en dépassant la valeur statique réelle. En outre, SCHIELER, ANDERSON et NICHOLS⁽¹²⁾ ont montré, en effectuant des mesures sur les monocristaux d'anthracène, que la présence de traces d'impuretés s'accompagne, en haute fréquence, d'une conductivité qui n'existe pas en courant continu.

.../...

Ces remarques nous ont néanmoins conduit à rechercher si les résultats des essais auxquels nous soumettions nos produits pouvaient se trouver sensiblement modifiés soit par l'état granulométrique de l'échantillon, soit par les conditions dans lesquelles on avait procédé à la compression et à la mise en forme de la pastille.

Nous rapportons ci-après les observations que nous avons faites dans le cas de la cyanine I_a.

Les solutions de ce colorant dans le méthanol laissent déposer au refroidissement un précipité cristallin. Nous désignerons sous le nom d'éprouvettes A les disques qui sont obtenus en comprimant directement après séchage et dégazage, la poudre microcristalline ainsi isolée. Au contraire, nous indexerons B les pastilles qui résultent d'un broyage d'un échantillon A suivi d'une nouvelle mise en forme sous pression et qui sont par conséquent constituées d'un agglomérat de grains plus fins.

1) Propriétés électriques des éprouvettes A.

Des éprouvettes A ont été obtenues dans des conditions très différentes en opérant soit à 60°C sous vide, soit à 20°C dans des atmosphères de compositions variées (oxygène, hydrogène, air). Dans presque tous les cas on constate que ces pastilles se comportent de la même façon.

Après son extraction du moule de pastillage, le disque subit une détente mécanique qui dure environ deux jours. Lorsqu'il est mesuré dans un pont de mesure on observe une diminution apparente de la conductivité de l'échantillon (Fig.5). A la fin de cette période d'évolution, le comportement électrique du produit devient normal. L'intensité débitée prend, dès l'application de la tension, une valeur invariante qui est proportionnelle à la différence de potentiel. Nous avons pu nous assurer que le conducteur électrique ainsi constitué obéit à la loi d'OHM dans un large domaine de variation du champ

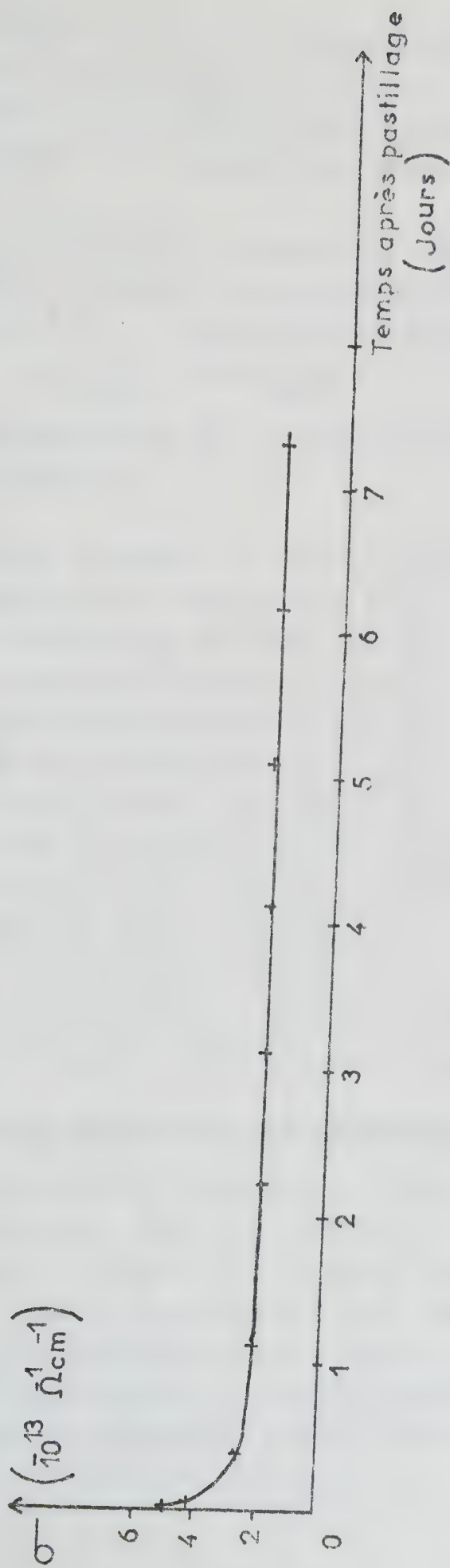


Fig.5 Echantillons A réguliers
Variation de la conductivité en fonction du temps à 25 °C

appliqué (Fig.6). Il est donc possible de définir une conductivité statique dont la valeur à 25°C est égale à $2,0 \cdot 10^{-13} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (à 15% près) et est remarquablement indépendante des conditions dans lesquelles on a procédé à la compression de la poudre (Tab.III).

En répétant les mesures à plusieurs températures choisies entre 20°C et 60°C, on observe une variation de la conductivité qui est conforme à la loi exponentielle classique

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(-E_{th}/2kT \right)$$

L'énergie d'activation E_{th} correspondante est égale à 1,80 eV à 2% près (Fig.7).

D'une façon générale, on constate donc que les résultats qui sont obtenus avec des éprouvettes A sont cohérents. Des anomalies ne se manifestent en effet que dans des cas relativement rares. Il s'agit par exemple des instabilités qui apparaissent quand on effectue des mesures à une température supérieure à 60°C et qui sont vraisemblablement dues à un début de désaggrégation du solide fritté. Nous avons également observé des irrégularités dans le comportement des pastilles A obtenues par compression sous vide, à température ambiante (Fig.8). Dans ce cas, en effet, la décroissance initiale de la conductivité n'aboutit pas à une valeur stable mais précède au contraire une évolution en sens inverse à la fin de laquelle on assiste généralement à la rupture mécanique de l'échantillon.

2) Propriétés électriques des éprouvettes B.

Les éprouvettes B présentent généralement un comportement moins régulier que celui des disques A. Contrairement à ce que l'on pourrait attendre, il n'apparaît donc pas qu'une diminution de la taille des grains qui sont agglomérés dans le solide améliore la reproductibilité des essais électriques que l'on effectue ultérieurement. A titre d'exemple, la figure 9 rassemble les résultats de mesures de conductivité faites à 25°C sur des

.../...

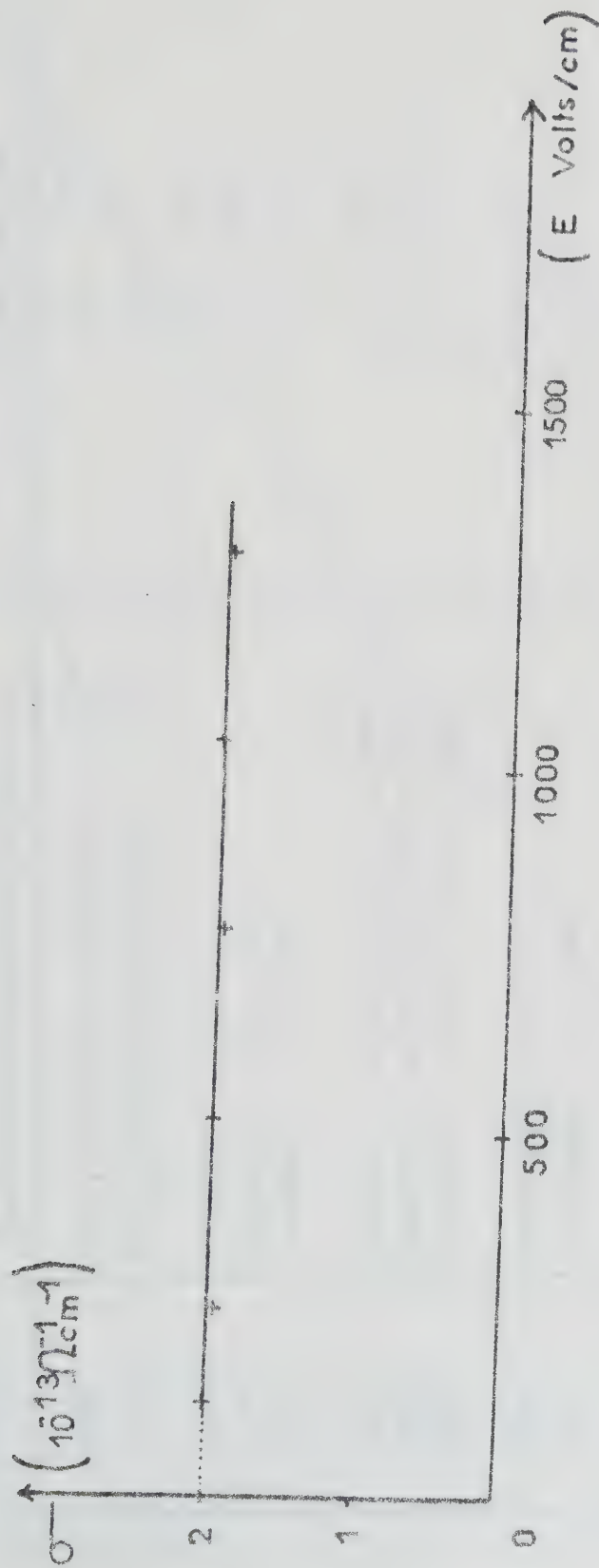


Fig.6 Echantillons A réguliers

Comportement par rapport à la loi d'Ohm à 25°C

Conditions de formation de la pastille		Conductivité à 25°C (en $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) mesurée après détente mécanique de l'échantillon
Température	Composition de l'atmosphère gazeuse dans le moule de pastillage (pressions exprimées en torrs)	
60°C	vide, pression résiduelle : $2 \cdot 10^{-4}$	1,9 10^{-13}
60°C	vide, pression résiduelle : $5 \cdot 10^{-6}$	2,0 10^{-13}
20°C	oxygène p = 1,5	1,9 10^{-13}
20°C	oxygène p = 14	1,8 10^{-13}
20°C	oxygène p = 700	2,0 10^{-13}
20°C	oxygène p=12 et azote p =688	1,7 10^{-13}
20°C	oxygène p=100 et azote p =600	1,8 10^{-13}
20°C	oxygène p=250 et azote p =450	2,0 10^{-13}
20°C	hydrogène p = 100	2,0 10^{-13}
20°C	hydrogène p = 700	2,3 10^{-13}

Tabl. III : Conductivité, à 25°C, des éprouvettes A mises en forme dans différentes conditions.

σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)

11.

2

3

0,0 3,1 3,2 3,3 3,4 3,5 3,6 3,7 3,8 3,9 $10^3/T$

Colorant Ia

$$\sigma_{25^\circ\text{C}} = 2 \cdot 10^{13} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$$

$$E_{\text{th}} = 1,80 \text{ eV}$$

25°C

Variation de la conductivité en fonction de l'inverse
de la température absolue.

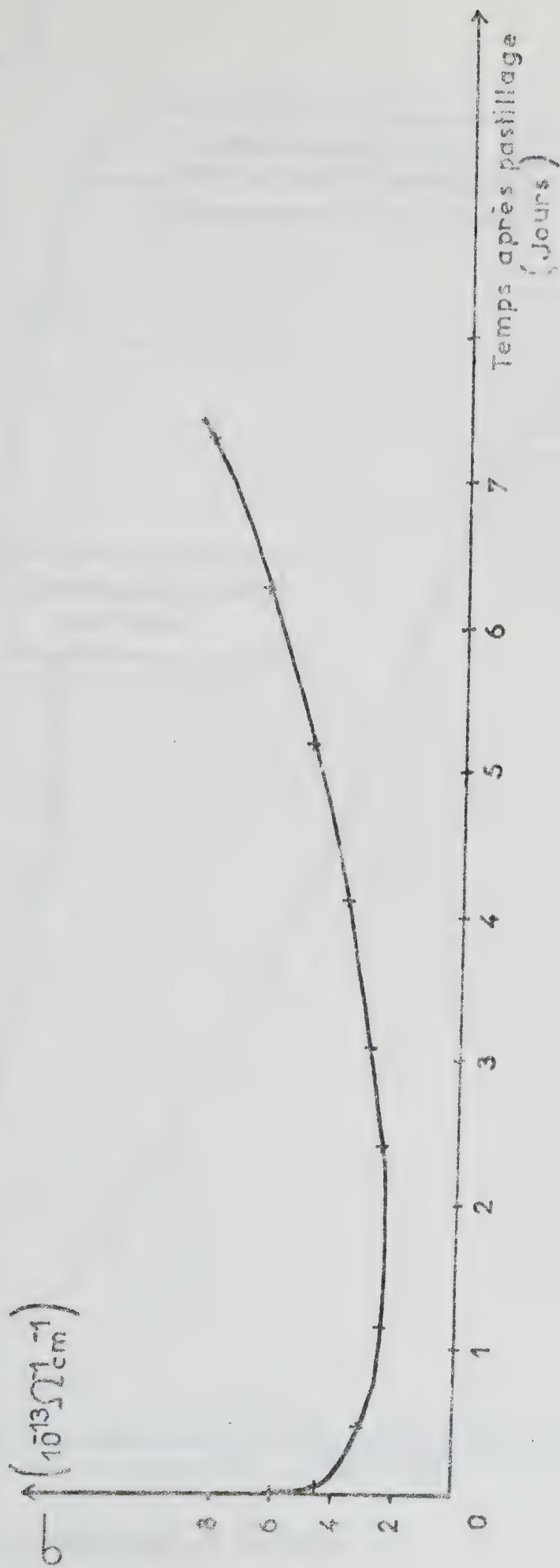


Fig.8 Echantillons A comprimés sous vide à 20°C
Variation de la conductivité en fonction du temps à 25°C

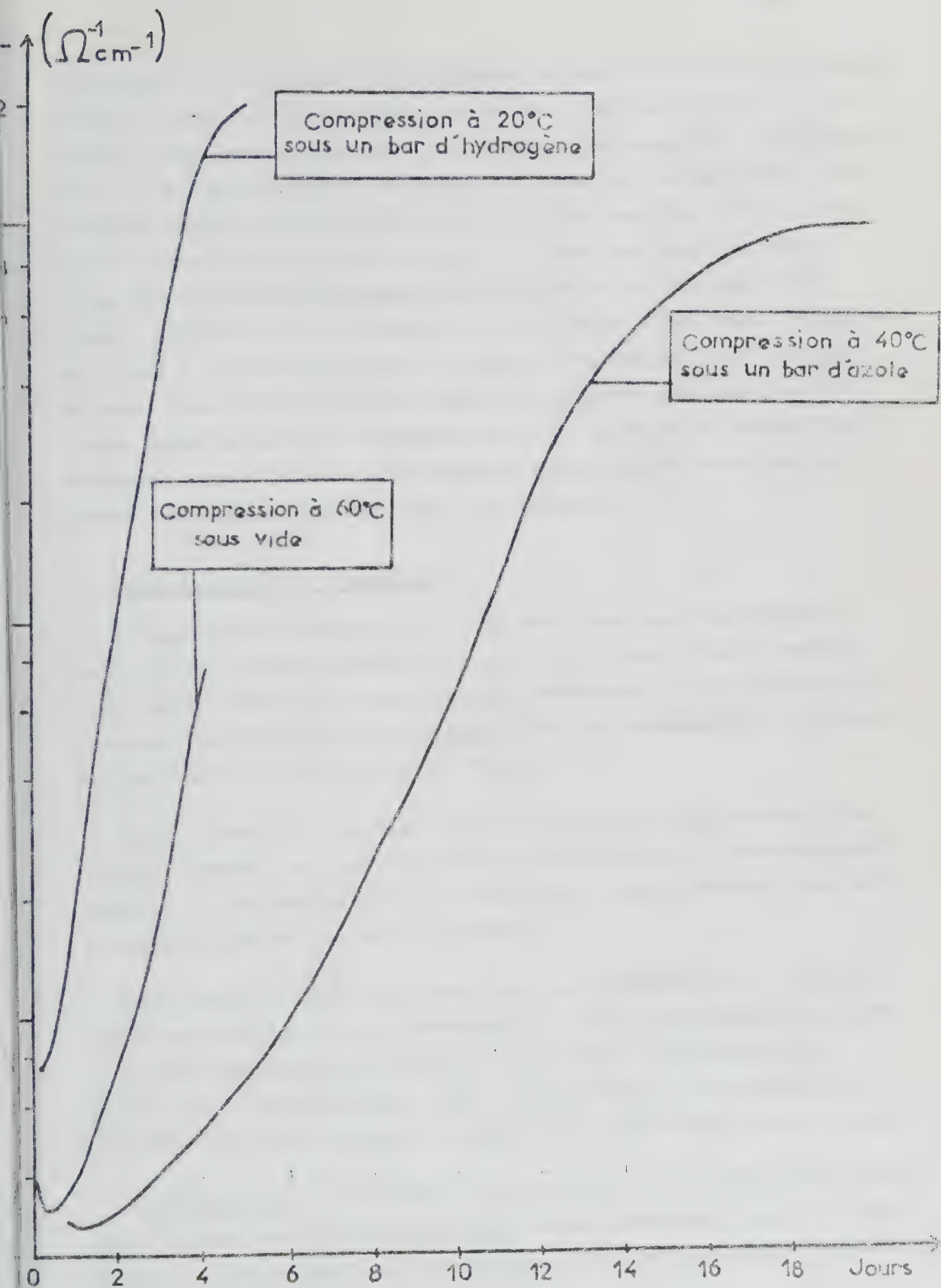


Fig. 9 Echantillons B instables

Variation de la conductivité en fonction du temps à 25°C

épreuves B obtenues par compression sous vide ou dans un gaz comme l'azote ou l'hydrogène qui a peu d'affinité pour le colorant. Dans ces conditions, on observe un important accroissement de la conductivité au cours du temps et ce phénomène très intense masque presque totalement l'effet initial dû à la détente mécanique de l'échantillon. On constate au contraire (Fig.10) que le comportement électrique du solide redevient normal lorsque la compression est effectuée dans un gaz (oxygène, air) qui est chimisorbé par la poudre organique. Les disques obtenus dans ces conditions sont des conducteurs ohmiques et leurs caractéristiques (conductivité et énergie d'activation) mesurées après détente s'accordent parfaitement avec les valeurs trouvées en opérant sur les épreuves B.

3) Commentaire des résultats

L'impression générale que nous retirons des observations qui viennent d'être rapportées est qu'il existe une corrélation nette entre les comportements mécanique et électrique des disques que l'on forme en agglomérant par compression la cyanine qui fait l'objet de cette étude.

Nous avons été frappé par le fait qu'un comportement électrique anormal, se traduisant par exemple par un accroissement notable de la conductivité au cours du temps, précédait souvent la rupture de la pastille examinée.

Nous avons en outre constaté que la composition de l'atmosphère gazeuse qui est au contact du solide pulvérulent lors de son pastillage peut déterminer l'aptitude de la poudre au frittage et conditionner ainsi indirectement les propriétés mécaniques et électriques du disque qui est ainsi mis en forme.

Ce phénomène se manifeste d'une façon particulièrement nette dans le cas des épreuves B qui sont obtenues à partir d'une poudre de haute surface spécifique et de fragmentation récente.

.../...

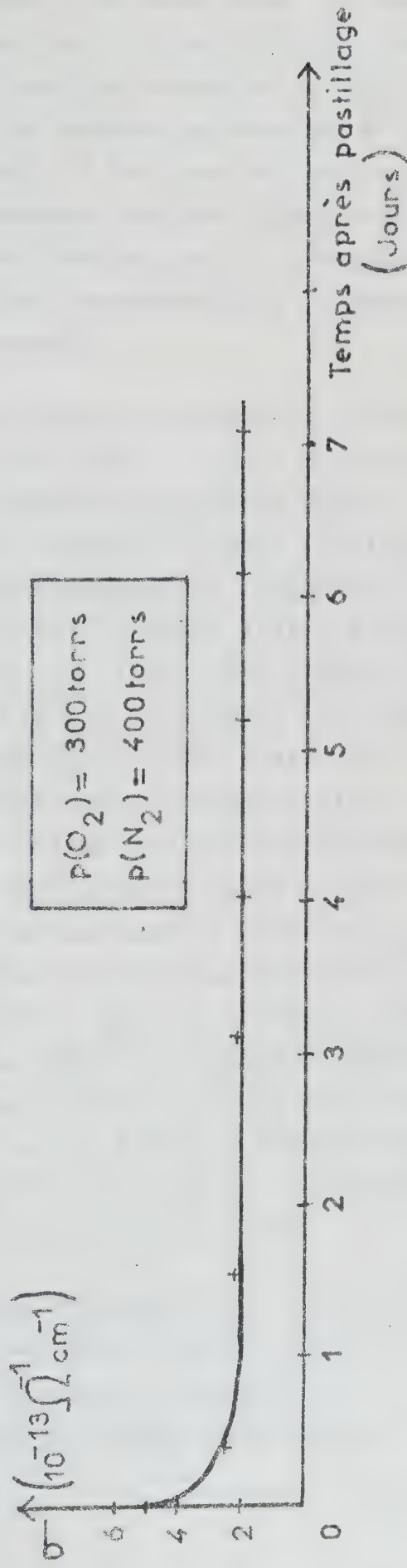
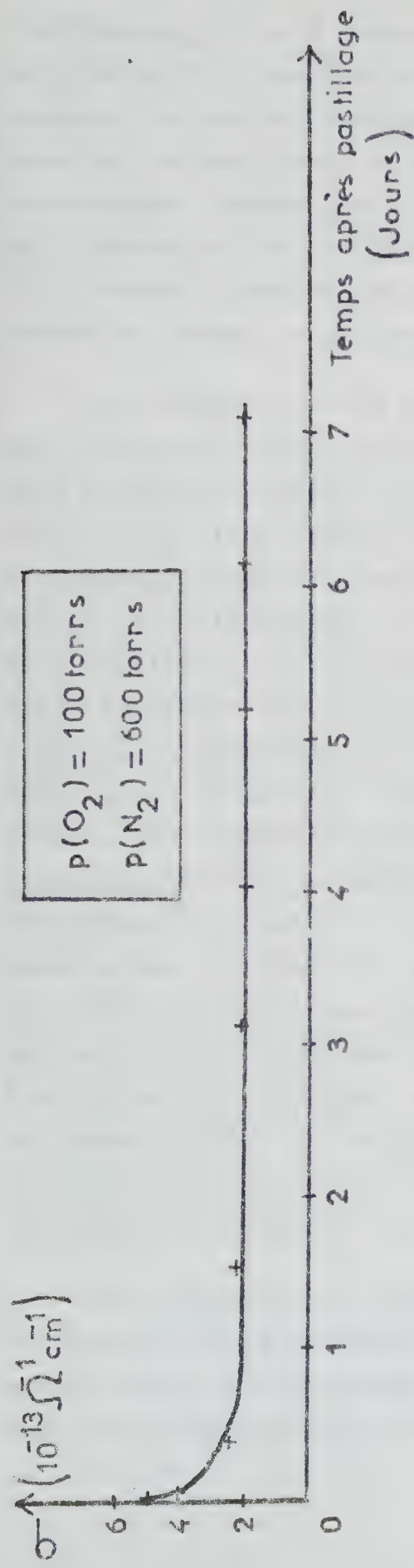


Fig.10 Echantillons B comprimés à 20°C dans un mélange d'azote et d'oxygène
 Variation de la conductivité en fonction du temps à 25°C

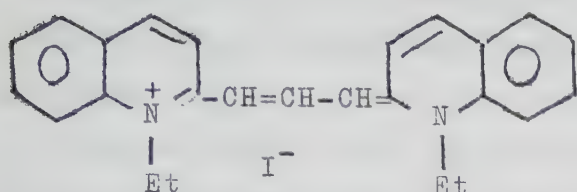
En ce qui concerne la légère diminution de la conductivité qui peut être observée pendant les deux jours qui suivent la compression, on peut considérer qu'il s'agit là d'un phénomène inévitable dû à une simple relaxation mécanique et qui ne s'accompagne pas de la formation de lacunes importantes à l'intérieur du solide. Après ce délai, il est donc naturel que le comportement électrique du matériau homogène ainsi stabilisé, soit normal et que les valeurs trouvées pour la conductivité et l'énergie d'activation soient reproductibles et caractéristiques du produit organique examiné.

Au contraire, toute agglomération incomplète ou partiellement réversible de la poudre peut être la cause d'un comportement électrique anormal de l'éprouvette mise en forme. En effet, la pastille ainsi obtenue subit alors, au cours du temps, des dislocations internes qui s'accompagnent de l'apparition d'alvéoles ou de fractures et le matériau cesse d'être homogène. En opposition avec une opinion que l'on trouve souvent avancée, notre sentiment est que, dans le cas du produit que nous avons examiné, la formation de lacune ne se traduit pas par l'existence d'une résistance intergranulaire supplémentaire. Au contraire, nos observations montrent qu'une telle transformation entraîne plutôt un accroissement apparent de la conductivité électrique du solide. Une évolution dans ce sens nous paraît normale dans le cas d'un composé intrinsèquement très résistant. En effet, on peut alors considérer que les lignes de fracture qui se forment constituent des chemins de moindre résistivité, les porteurs se déplaçant plus aisément le long des surfaces de discontinuité. Il en résulterait donc une "conductivité superficielle interne" qui serait la cause du comportement électrique apparemment anormal du solide examiné.

Les résultats que nous avons obtenus avec la cyanine I_g ne peuvent être directement comparés à aucune autre donnée antérieure parce que ce composé n'a, jusqu'à présent, fait l'objet d'aucune étude relative à ses propriétés électriques.

.../...

Toutefois il est possible de les rapprocher de certaines caractéristiques concernant une structure très voisine comme le pinacyanol. La molécule de ce colorant photosensibilisateur usuel ne diffère en effet de celle du composé I_a que par la substitution de groupes éthyle aux radicaux méthyle portés par l'azote.



Pinacyanol

Le comportement photoélectrique de ce composé a été étudié indépendamment par VARTANYAN⁽¹³⁾, TERENIN⁽¹⁴⁾ et MEIER⁽¹⁵⁾. Les expériences ont été effectuées sur des films minces d'épaisseur inférieure à 1 μ , déposés à partir d'une solution alcoolique de ce colorant. Les auteurs se sont généralement limités à mesurer l'énergie d'activation thermique de conductivité E_{th} . Dans un cas, on trouve également la mention d'une valeur approchée de la conductivité à 20°C

VARTANYAN	$E_{th} = 1,8 \text{ eV.}$	$\sigma_{20^\circ\text{C}} = 10^{-13} - 10^{-12} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
TERENIN	$E_{th} = 1,8 \text{ eV.}$	
MEIER	$E_{th} = 1,44 \text{ eV.}$	

Bien qu'ils aient été obtenus par une méthode expérimentale différente de celle que nous avons nous-même utilisée et qu'ils concernent un échantillon examiné en couche mince, on constate qu'il existe un bon accord entre les résultats des essais de VARTANYAN et les nôtres. Ceci confirme notre opinion suivant laquelle les valeurs en question peuvent être considérées comme des caractéristiques intrinsèques du solide organique monocristallin étudié.

.../...

4) Conclusion

La mesure de la conductivité électrique d'un composé organique microcristallin n'est possible que si l'on dispose d'une éprouvette isotrope et homogène. Un moyen d'obtenir un tel échantillon consiste à comprimer le produit pulvérulent dans des conditions où la poudre en question s'agglomère correctement et d'une façon irréversible. Après une détente mécanique qui suit immédiatement son extraction du moule de pastillage, le disque ainsi formé atteint un état stable et il peut alors être considéré comme un conducteur homogène sur lequel il est possible de procéder à des mesures significatives.

Grâce à une étude systématique préalable qui nous a permis de trouver les conditions favorables au frittage du produit examiné, nous avons pu déterminer la conductivité électrique statique et l'énergie d'activation thermique de conductivité de l'iodure de bi-(méthyl-1 quinoly)-2,2' triméthine cyanine I_a. Nous avons trouvé:

$$\sigma_{25^{\circ}\text{C}} = 2,0 \cdot 10^{-13} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ à } 15\% \text{ près}$$

$$E_{\text{th}} = 1,80 \text{ eV. à } 2\% \text{ près}$$

Dans la mesure où les expériences sont faites avec une éprouvette homogène, les résultats obtenus ne dépendent ni de la composition de l'atmosphère dans laquelle la compression est effectuée, ni de l'état granulométrique de la poudre utilisée. Il n'en est plus de même lorsque l'échantillon est imparfaitement aggloméré. En particulier il semble que la nature des gaz qui sont adsorbés sur les grains de matière organique détermine au moins en partie son aptitude au frittage.

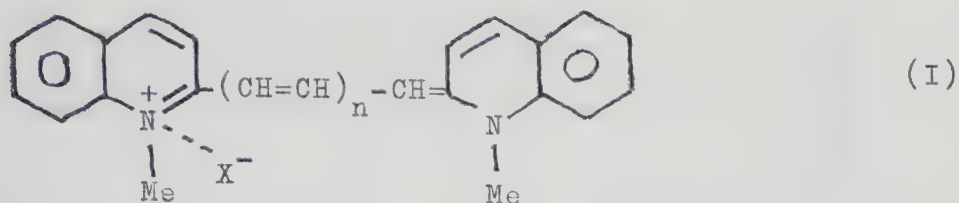
II/Relation entre le degré de conjugaison et la conductivité électrique statique.

L'étude précédente effectuée sur une triméthine cyanine isolée sous forme microcristalline nous a permis de préciser les conditions dans lesquelles il convient d'opérer pour

.../...

mesurer la conductivité électrique statique et l'énergie d'activation thermique de conductivité.

Afin de mettre en évidence une éventuelle corrélation entre la structure chimique et les propriétés électriques, nous avons effectué les mêmes essais sur des composés polyméthiniques analogues de formule générale I



I_a	$n = 1$	$X^- = I^-$	triméthine cyanine
I_b	$n = 2$	$X^- = I^-$	pentaméthine cyanine
I_c	$n = 3$	$X^- = I^-$	heptaméthine cyanine.

1) Propriétés électriques de la pentaméthine cyanine I_b

Des éprouvettes homogènes ont été obtenues à partir de la cyanine I_b microcristalline en la comprimant sous vide, à 60°C, sous une pression de 7,5 tonnes par cm^2 . Dans ce cas, en effet, il convient d'éviter le contact avec l'air ou l'oxygène parce que ce colorant est légèrement oxydable.

Les disques ainsi préparés ont toutefois un comportement électrique moins régulier que celui des pastilles A formées à partir de la cyanine I_a . En particulier ils n'obéissent à la loi d'OHM que si le champ appliqué n'excède pas 200 volts par cm, (Fig. 11). Au delà de cette limite, un accroissement de la tension provoque une augmentation apparente de la conductivité.

Nous avons pu nous assurer que des mesures faites sous une différence de potentiel de 100 volts par μm donnent des résultats reproductibles à 50% près lorsqu'elles sont répétées sur des éprouvettes renouvelées à chaque essai. A 25°C, la conductivité est égale à $2 \cdot 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Les mêmes déterminations ont été effectuées à différentes températures inférieures à 40°C, limite au delà de laquelle on observe une

.../...

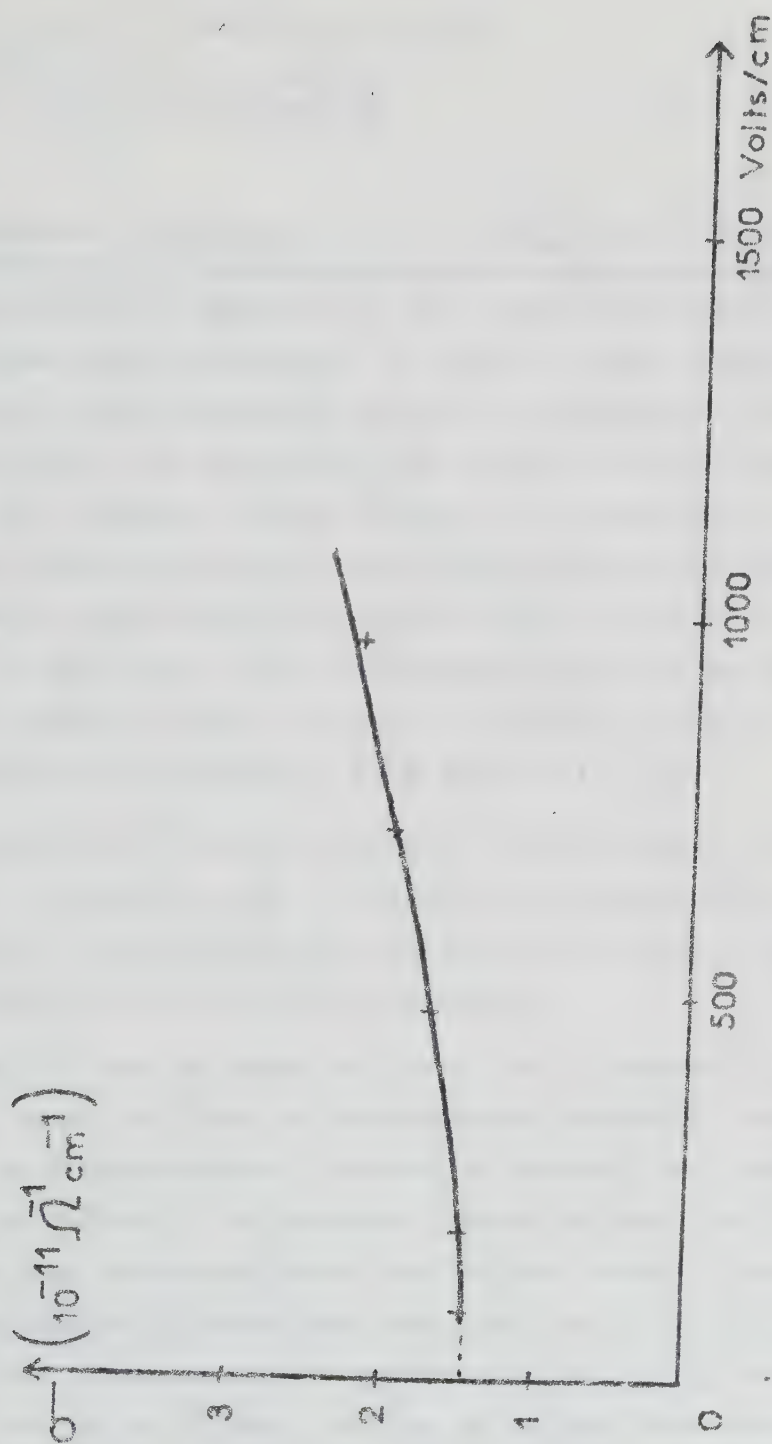


Fig.11 Comportement par rapport à loi d'Ohm
du colorant Ib à 20°C

instabilité dans le comportement électrique des échantillons. En assurant les contacts grâce à des intercalaires de graphite suivant une méthode que nous avons déjà décrite (p.17) il a été possible d'opérer dans un intervalle de température compris entre -60°C et $+25^{\circ}\text{C}$ et d'en déduire la valeur de l'énergie d'activation thermique de conductivité (fig.12).

$$E_{th} = 1,30 \text{ eV} \pm 0,10 \text{ eV.}$$

$$\text{dans } \sigma = \sigma_0 \exp. \left(\frac{-E_{th}}{2 kT} \right)$$

2) Propriétés électriques de l'heptaméthine cyanine I_C

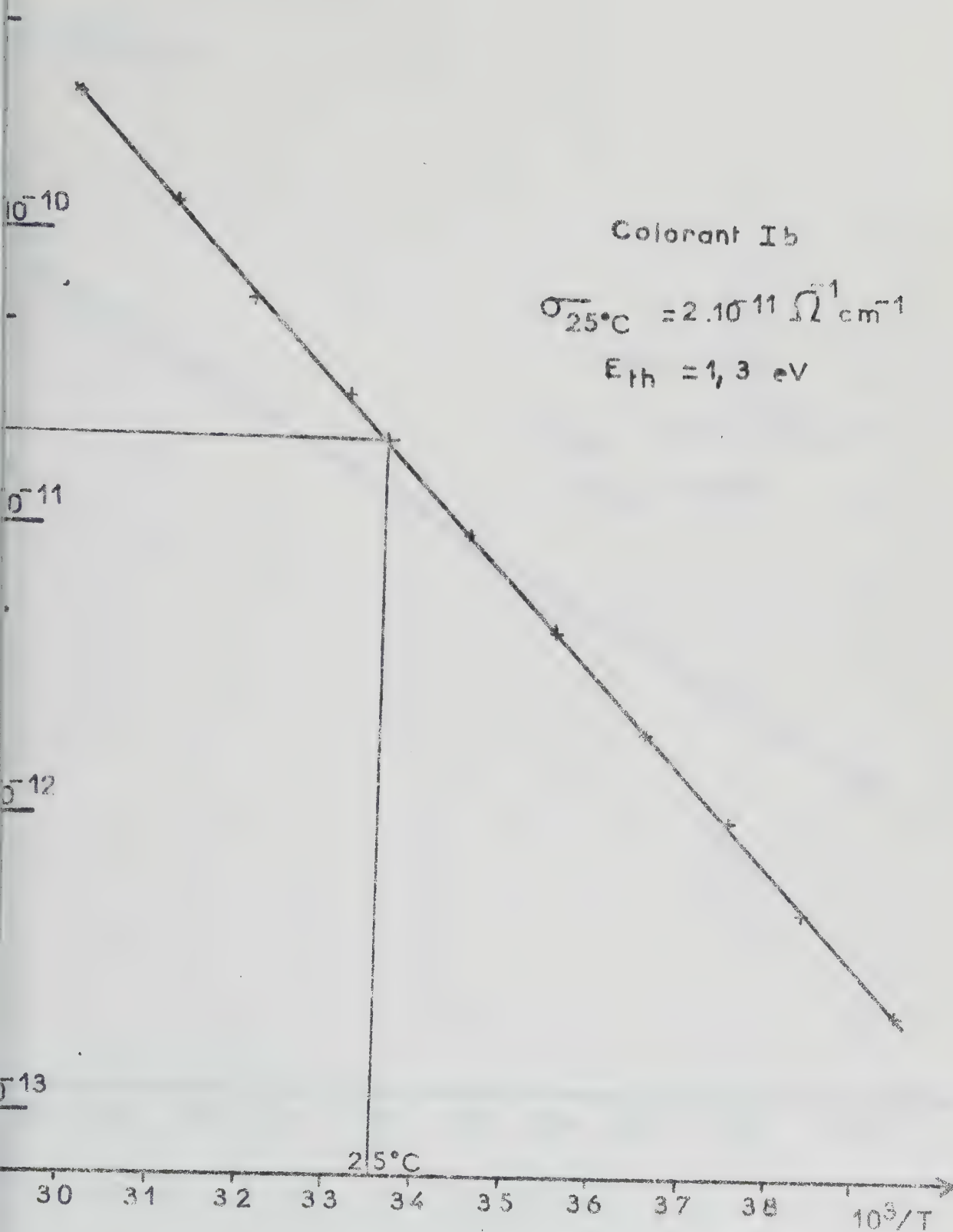
L'heptaméthine cyanine I_C doit également être agglomérée par compression sous vide parce qu'elle s'oxyde facilement. On peut alors indifféremment opérer à température ambiante ou à 60°C sans que les résultats des mesures électriques soient modifiés. Les disques ainsi obtenus se comportent comme des conducteurs ohmiques jusqu'à un champ appliqué de 1000 volts par cm et leur conductivité mesurée à 25°C est égale à $1,3 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 15% près. Des expériences ont pu être réalisées entre -60°C et $+60^{\circ}\text{C}$ ce qui a permis d'évaluer l'énergie thermique de conductivité à 0,69 eV à 1% près (fig.13).

La sensibilité manifestée par l'heptaméthine cyanine I_C vis à vis de l'oxygène nous a conduit à examiner d'une façon plus approfondie l'influence que ce gaz exerce sur les propriétés électriques de ce colorant organique.

Il suffit que la mise en forme de l'éprouvette ait été effectuée, sous air sec, à température ambiante, pour que l'on observe un comportement électrique anormal du disque ainsi obtenu. En effet, l'expérience montre alors que l'intensité ne prend pas instantanément une valeur stable après la mise sous tension. Elle commence par croître et ce phénomène transitoire est d'autant plus important que la différence de potentiel est plus élevée. Lorsque le régime stationnaire est atteint, la loi d'OHM n'est vérifiée que pour des champs faibles inférieurs à 50 volts cm^{-1} (fig.14) la conductivité s'élevant

.../...

σ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)



12 Variation de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue.

$\sigma^{-1} (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$

7

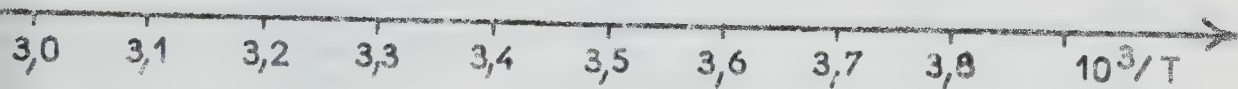
3

0

Colorant Ic

$$\sigma_{25^\circ\text{C}} = 13 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

$$E_{\text{th}} = 0,69 \text{ eV}$$



3 Variation de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue.

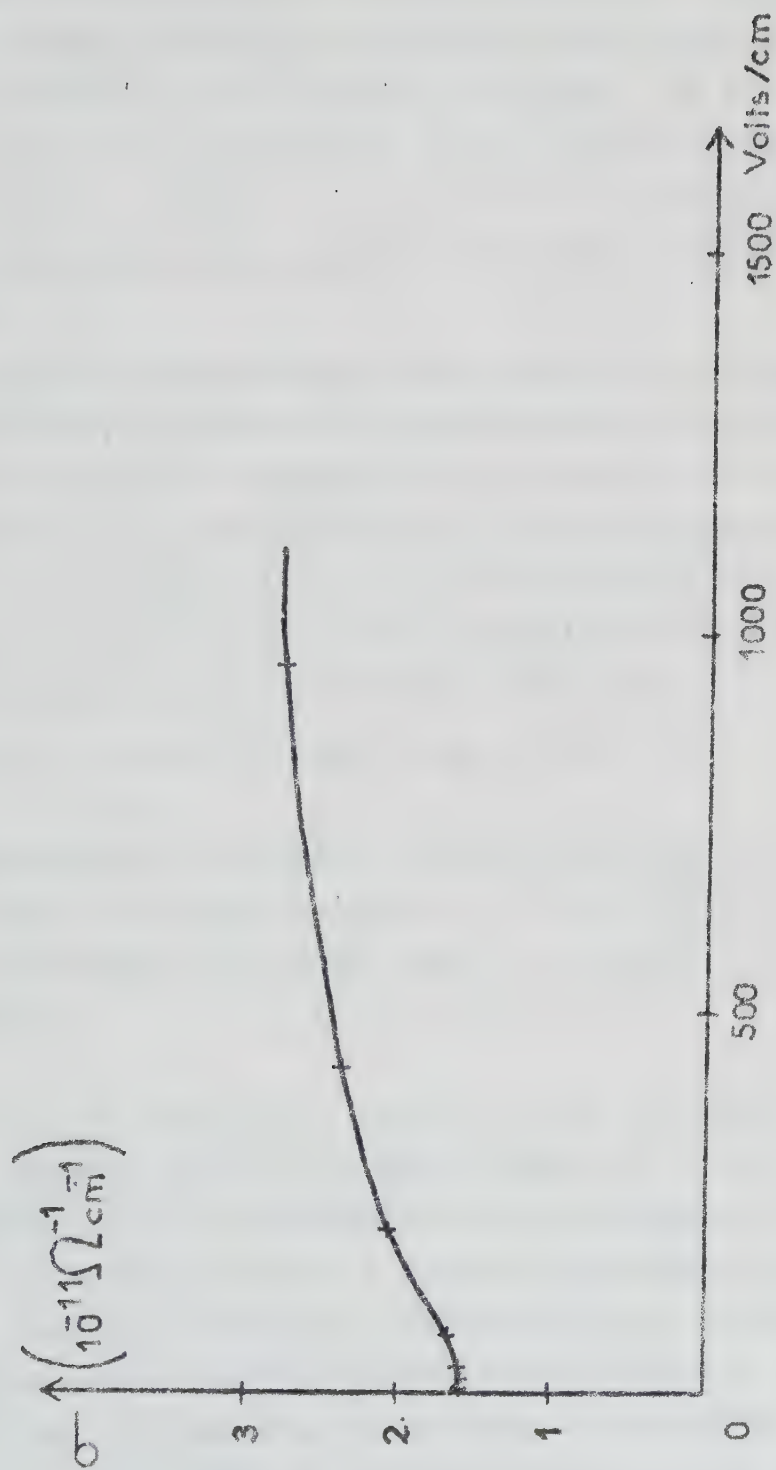


Fig.14 Comportement par rapport à la loi d'Ohm à 25°C
du colorant Ic mis en forme en présence d'air sec.

ensuite régulièrement avec la tension. Mesurée à 25°C sous un champ de 50 volts cm^{-1} la conductivité est égale à $1,3 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Cette valeur est dix fois supérieure à celle qui a été déterminée sur des éprouvettes comprimées sous vide.

En nous limitant à un intervalle de température compris entre -60°C et +55°C nous avons constaté que l'énergie d'activation E_{th} demeurait égale à 0,70 eV, c'est-à-dire qu'elle n'était pas modifiée par la présence d'oxygène. Il en est de même si l'on opère à des champs plus élevés (de 100 à 1000 $\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$) en utilisant les valeurs des conductivités apparentes mesurées dans des conditions où le conducteur étudié n'obéit pas à la loi d'OHM.

Lorsque les échantillons sont portés à une température supérieure à 60°C, on observe des instabilités qui sont dues à une oxydation du produit organique par l'oxygène adsorbé. Cette transformation est irréversible et elle s'accompagne d'une diminution de la conductivité et d'une élévation de l'énergie d'activation. On tend vers un produit définitivement modifié dont les caractéristiques, déterminées à 25°C sont:

$$\sigma_{25^\circ\text{C}} = 5 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} ; E_{th} = 0,98 \text{ eV.}$$

Les observations qui viennent d'être rapportées restent inchangées si, lors de la mise en forme de la pastille, on substitue à l'air de l'oxygène pur pris sous une pression de 100 torrs ou supérieure.

Il apparaît donc que l'action que ce gaz exerce sur l'heptaméthine cyanine procède en deux étapes. Il s'agit d'abord d'une absorption qui s'accompagne d'un accroissement de la conductivité électrique mais qui laisse invariante l'énergie d'activation. Toutefois lorsque l'échantillon est porté à une température supérieure à 60°C l'oxygène réagit avec le produit organique, ce qui provoque une altération irréversible qui se traduit par une diminution de la conductivité et une élévation de l'énergie d'activation.

.../...

III) Influence de l'eau sur les caractéristiques électriques.

Au cours de nos essais nous nous sommes rendu compte que l'humidité joue un rôle déterminant sur la conductivité des éprouvettes examinées. Cette constatation nous a conduit à étudier de manière plus précise l'influence de ce paramètre sur les caractéristiques électriques de I_a et d'un dérivé voisin, le méthylsulfate de bi(méthyl-1 quinoly)-2,2' triméthine cyanine (III_a), qui présente la particularité de former un hydrate défini.

Une telle étude s'est avérée être fort intéressante par les résultats qu'elle nous a permis d'atteindre et qui apportent une réponse précise à des questions de nature fondamentale (conductivité électronique ou ionique, influence de la disposition relative des molécules).

Les éprouvettes s'obtiennent simplement en maintenant la poudre qui est hygroscopique dans une atmosphère humide pendant une durée précisée approximativement par un essai préliminaire. Une double pesée permet de mesurer la quantité exacte d'eau fixée par le colorant pulvérulent avant sa mise en forme.

La conductivité présente des variations de très grande amplitude puisqu'elle peut s'accroître de plus de sept puissances de dix. Trois paramètres qui sont, la teneur en eau t_{H_2O} , la température T et le champ électrique E appliqué aux bornes de l'échantillon interviennent simultanément.

1) Etude de la triméthine cyanine I_a

a) Conduction sans phénomènes transitoires

Si l'on opère avec une prise d'essai faiblement hydratée, sous une tension limitée et sans trop élever la température, on n'observe ni phénomènes transitoires électriques, ni effets de polarisation. La résistance mesurée ne varie pas au cours du temps et l'on peut définir avec précision une conductivité σ qui est manifestement de nature électronique.

.../...

Sous 10 volts et à 25°C l'évolution de la conductivité obéit à une loi que l'on peut empiriquement représenter (Fig.15) par une fonction logarithmique.

$$\log \sigma = \log \sigma_0 + 1,1 t_{H_2O}$$

σ : conductivité à 25°C ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) du produit hydraté.

σ_0 : conductivité à 25°C du produit anhydre.

t_{H_2O} : taux d'humidité en poids.

Cette relation demeure valable tant que la teneur en eau n'excède pas 4%. Parallèlement l'énergie d'activation E_{th} correspondante reste constante (graphique 16) et égale à celle qui caractérise le produit sec (1,80 eV).

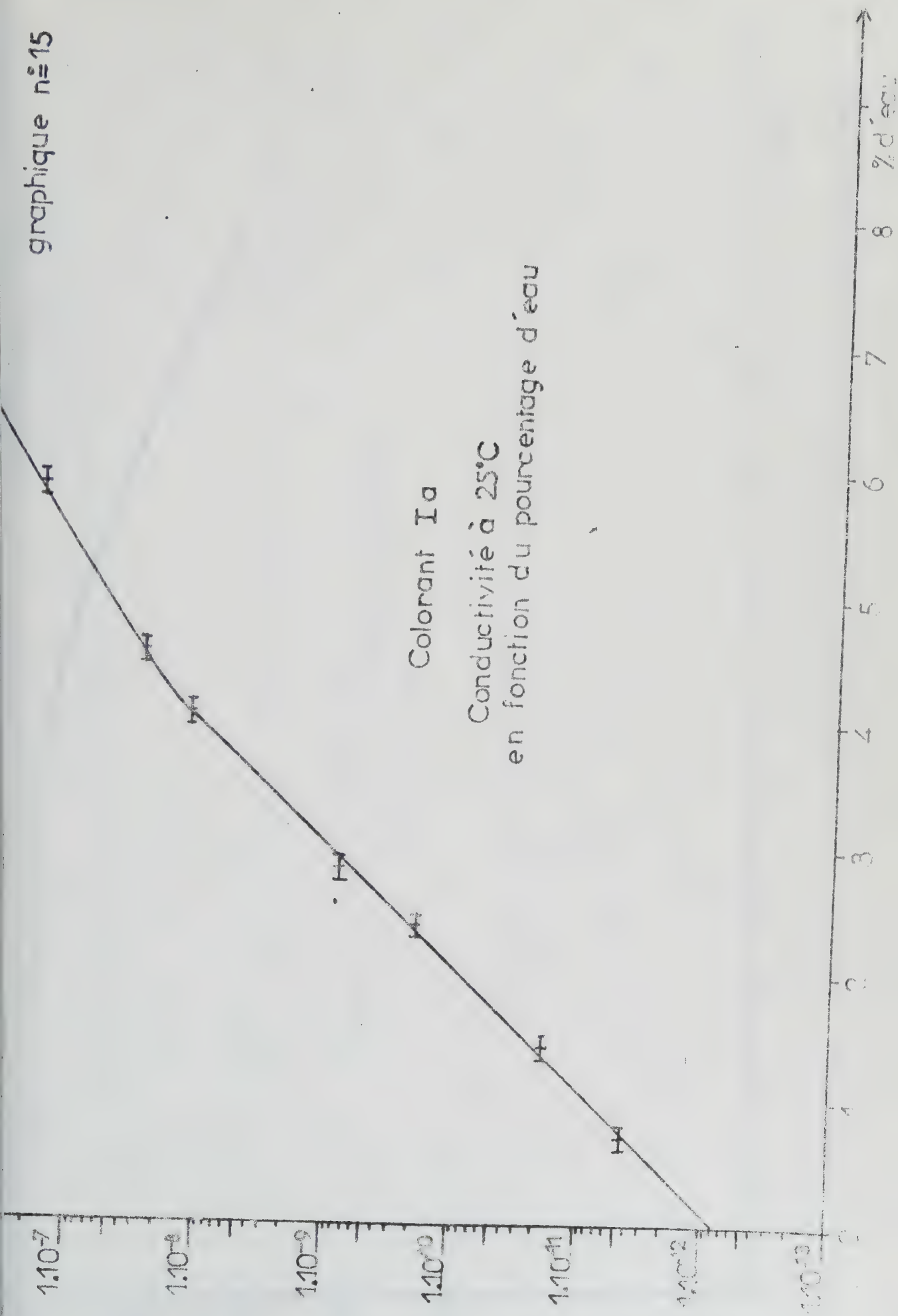
b) Conduction avec phénomènes transitoires:

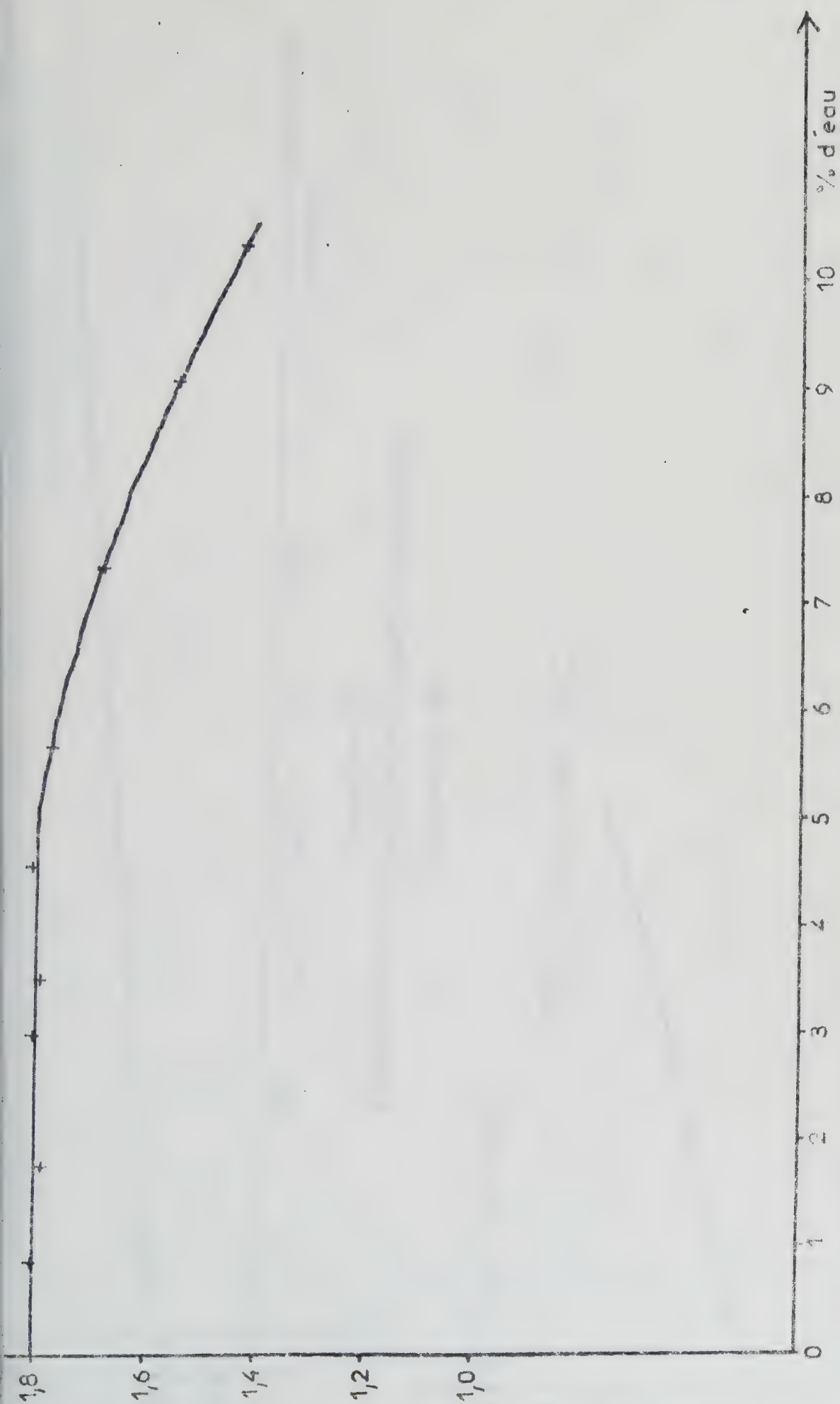
Des phénomènes instables apparaissent quand on expérimente avec des éprouvettes plus hydratées, sous tension accrue, ou encore à température plus élevée.

Sous 100 volts par exemple, il suffit de 2% d'humidité pour qu'une prise d'essai portée à 38°C ne prenne plus instantanément son état d'équilibre (graphique 17). La dérive observée se trouve encore amplifiée si l'on opère à une température supérieure (graphique 18).

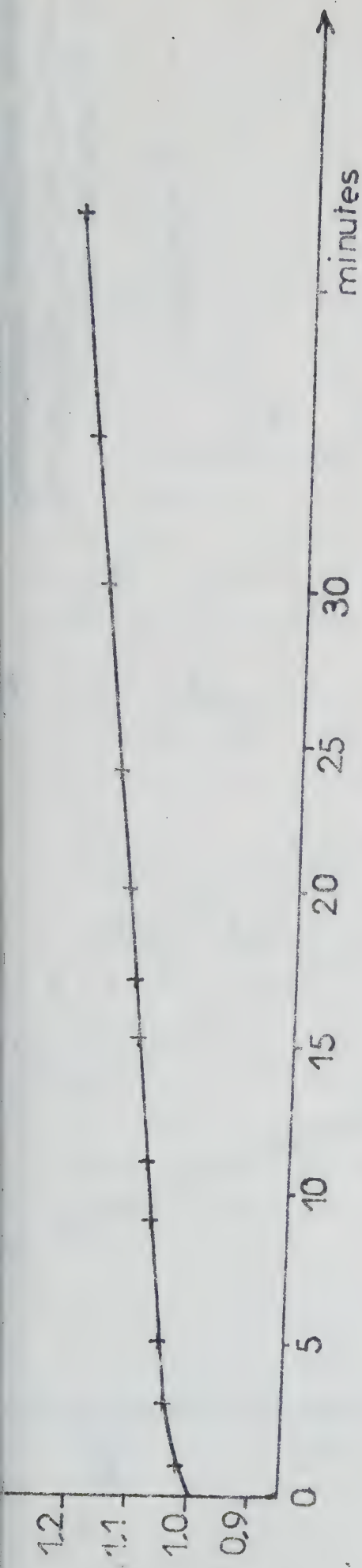
Dans ces conditions, les indications données par les instruments de mesure ne peuvent plus être interprétées de façon précise et nous nous sommes limité à représenter sur un diagramme rectangulaire (t_{H_2O}, T) par des flèches différemment orientées, le sens croissant ou décroissant dans lequel la conductivité apparente varie au cours du temps (graphique 19). Nous avons en outre tracé sur cette même figure, qui est valable pour un champ électrique de 100 V.cm^{-1} , une ligne continue qui isole le domaine en dehors duquel les phénomènes transitoires se manifestent. Lorsqu'on expérimente avec un champ appliqué de 1000 V.cm^{-1} cette région se trouve réduite à une

.../...





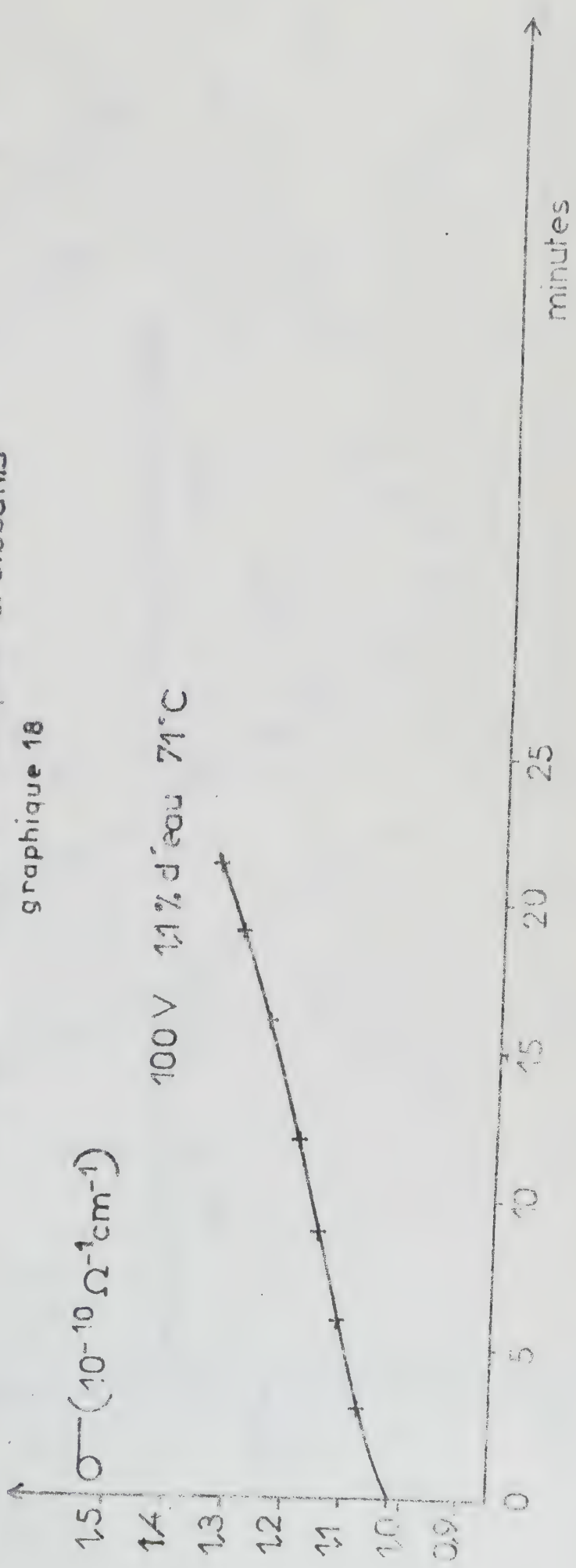
Gr. 16 Colorant Ia Variation de l'énergie d'activation thermique avec le pourcentage d'eau.



Phénomènes transitoires ioniques croissants

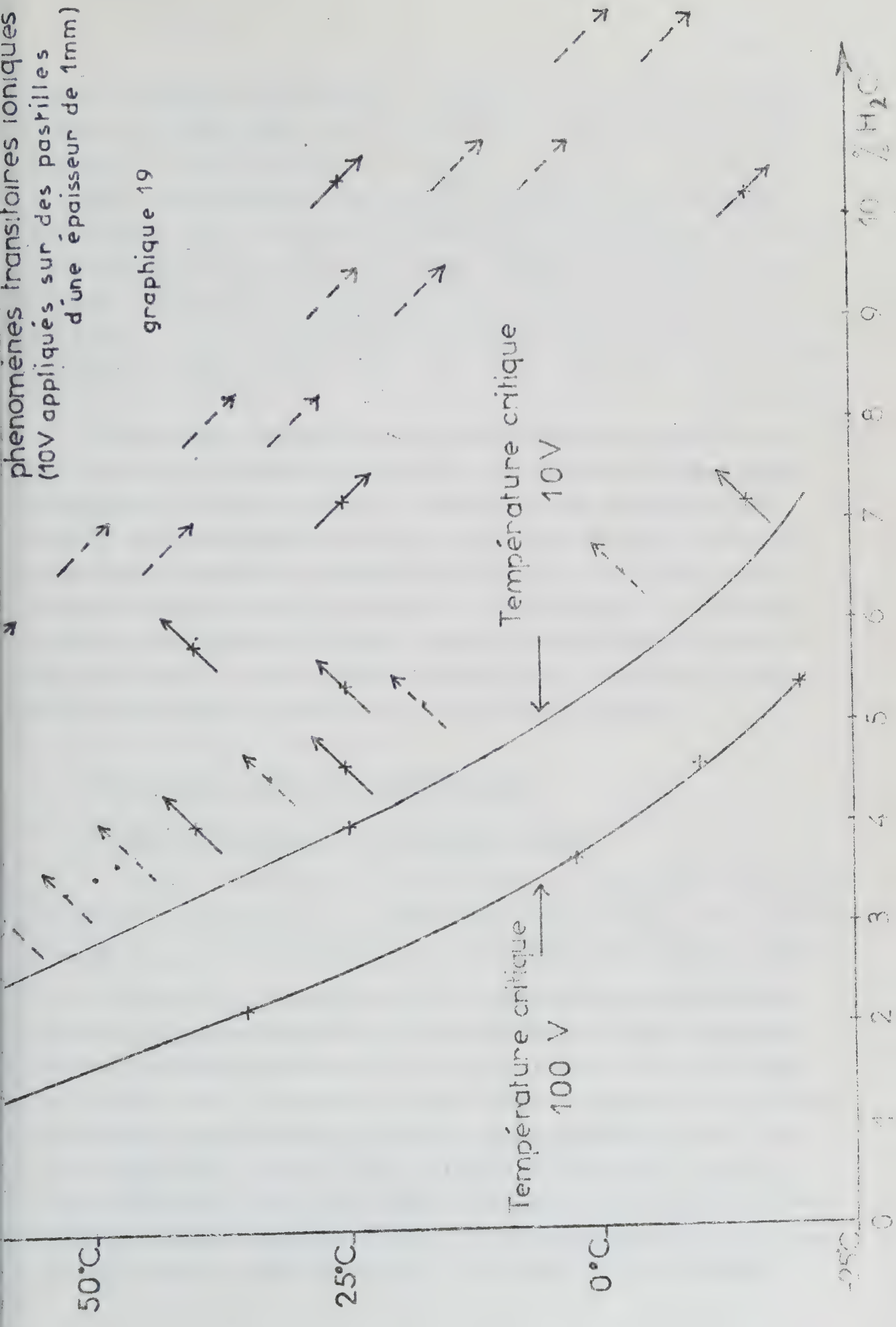
graphique 17

graphique 18



phénomènes transitoires ioniques
(10V appliqués sur des pastilles
d'une épaisseur de 1mm)

graphique 19



zone de surface plus faible. L'examen de ce graphique montre donc que l'échantillon ne se comporte de façon régulière que lorsque le taux d'humidité est faible. La limite au delà de laquelle des phénomènes instables apparaissent est d'autant plus basse que la température et la tension appliquée sont plus élevées. En général, un faible excès d'eau provoque une dérivé croissante (augmentation de la conductivité au cours du temps) et une quantité plus importante une évolution en sens inverse (graphique 19).

Nous avons remarqué qu'une éprouvette qui a donné lieu à une conduction anormale de ce type est toujours manifestement modifiée. L'altération qui se traduit par un changement de teinte est localisée sur la face qui se trouvait en contact avec le comportement anodique de la cellule. Bien que nous n'ayons pas pu mettre en évidence analytiquement la formation d'iode, nous pensons que les anomalies constatées sont dues à une décharge des ions iodures suivie d'une réaction de l'halogène libéré sur le mercure et le produit organique.

2) Etude de la triméthine cyanine III_a

a) Mise en évidence d'un hydrate défini:

L'étude précédente a été reprise sur le méthylsulfate de bi(méthyl-1 quinolyl)-2,2' triméthine cyanine (III_a). Ce dérivé voisin de I_a s'en distingue par l'existence d'un hydrate défini.

Ce fait est suggéré par la comparaison des précipités obtenus par refroidissement de la solution de cette substance dans l'azéotrope eau-alcool d'une part et dans l'alcool absolu d'autre part. Le premier liquide laisse déposer des aiguilles filiformes enchevêtrées, le second donne naissance à des cristaux développés dans les trois dimensions pouvant atteindre deux millimètres sans qu'il soit nécessaire de prendre de précautions particulières. En outre, la chromatographie de ce produit à l'état de pureté chimique sur couche mince d'alumine

.../...

avec un éluant constitué par de l'éthanol très légèrement hydraté (1% d'eau environ) fait apparaître deux fronts qui migrent à des vitesses différentes.

Pour prouver directement que III_a forme un hydrate défini nous avons montré que cette substance à l'état de solide pulvérulent humide est en équilibre, dans un domaine de composition colorant-eau, avec une tension de vapeur constante. Le mode opératoire utilisé consiste à placer un gramme environ de poudre hydratée à dix pour cent d'eau approximativement dans une enceinte de volume réduit et à suivre, en mesurant la pression, le rétablissement de l'équilibre après plusieurs pompages successifs. Les observations faites sont rassemblées sur le graphique n°20; l'écart entre les points représentatifs de deux mesures de pression consécutives correspond au temps de pompage qui sépare les deux essais en sorte que l'axe des abscisses figure le temps de pompage.

Un palier de pression (2 torrs à $21,5^\circ\text{C}$) apparaît clairement dans le cas de la cyanine III_a alors que la tension de vapeur en équilibre avec la substance témoin I_a décroît dans les mêmes conditions de manière continue.

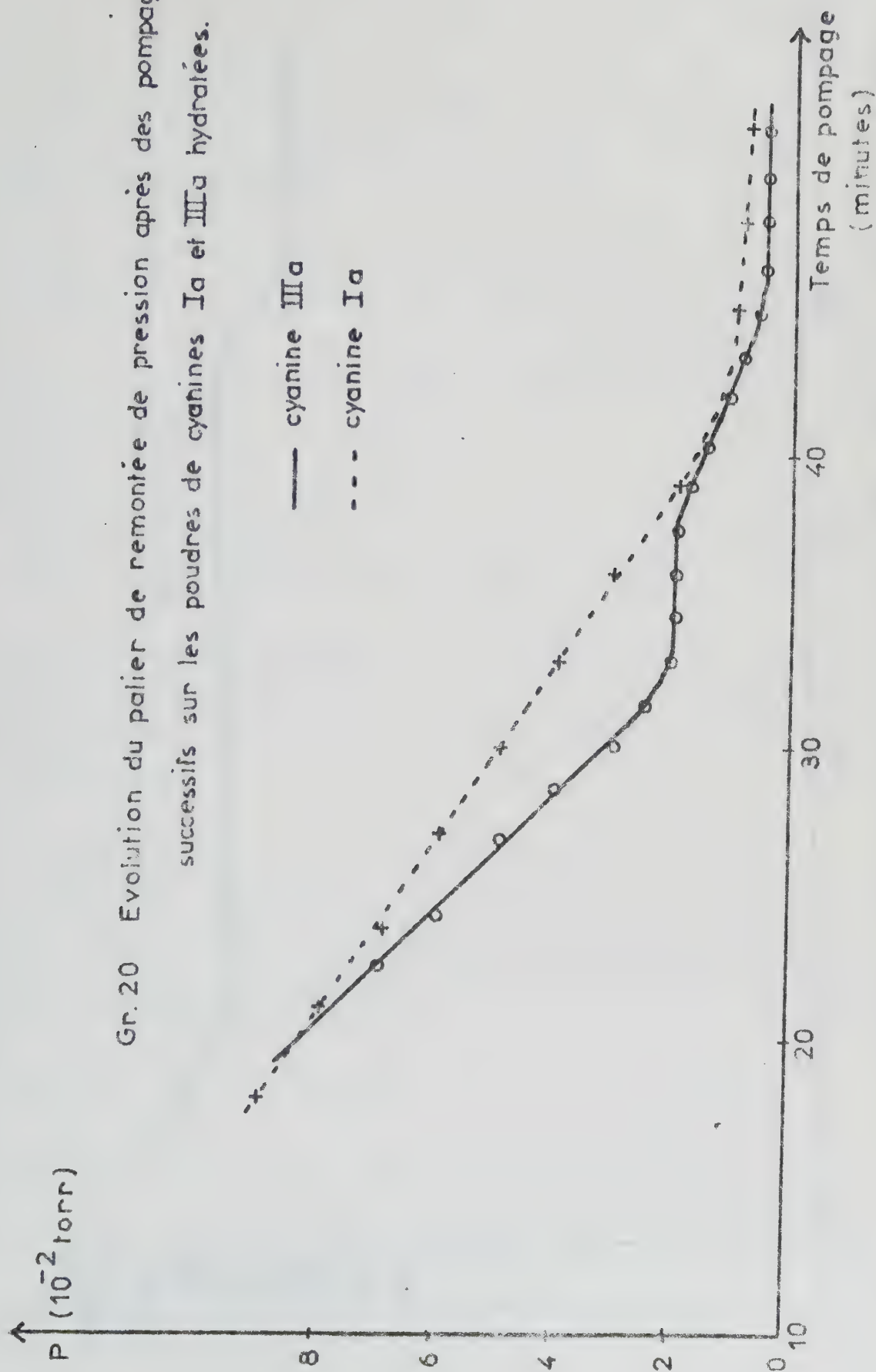
La stoechiométrie de l'hydrate défini a été précisée par thermogravimétrie. La figure 21 décrit la perte de poids de deux prises d'essais hydratées de colorant I_a et III_a maintenues sous vide d'azote de 0,3 torr en fonction de la température. Comme on le voit l'eau qui est simplement physiquement fixée est éliminée à une température plus basse que l'eau de constitution qui correspond à 2% du poids sec de l'échantillon. L'écriture $2 \text{ III}_a, 1 \text{ H}_2\text{O}$ qui contient 2,02% d'humidité est donc représentative de l'hydrate.

b) Influence de l'hydratation sur la conductivité:

Les essais ont été conduits avec le colorant recristallisé dans l'éthanol anhydre d'une part (obtenu en éliminant les traces d'eau contenues dans le liquide commercial, soit à

.../...

Gr. 20 Evolution du palier de remontée de pression après des pompages successifs sur les poudres de cyanines Ia et IIIa hydratées.



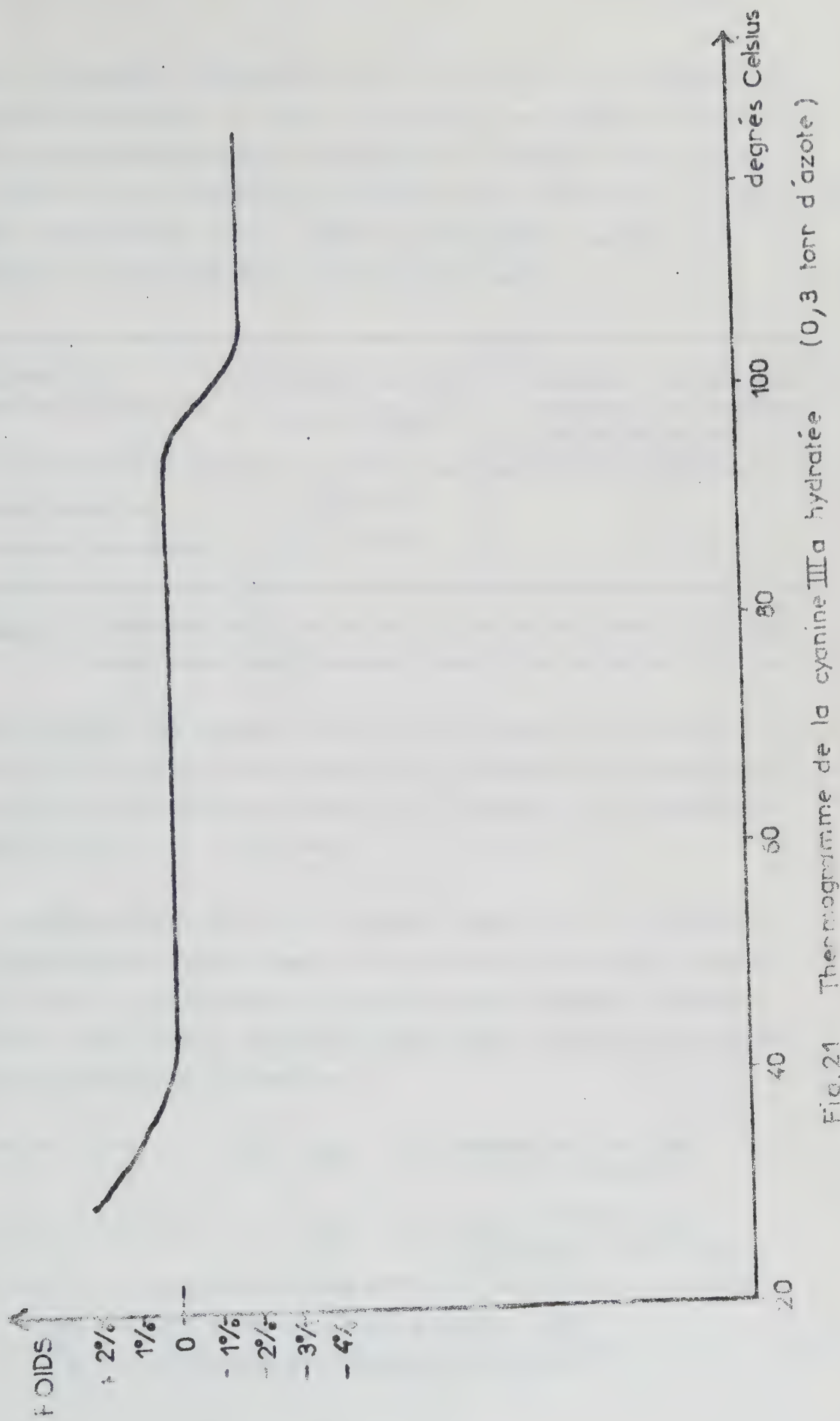
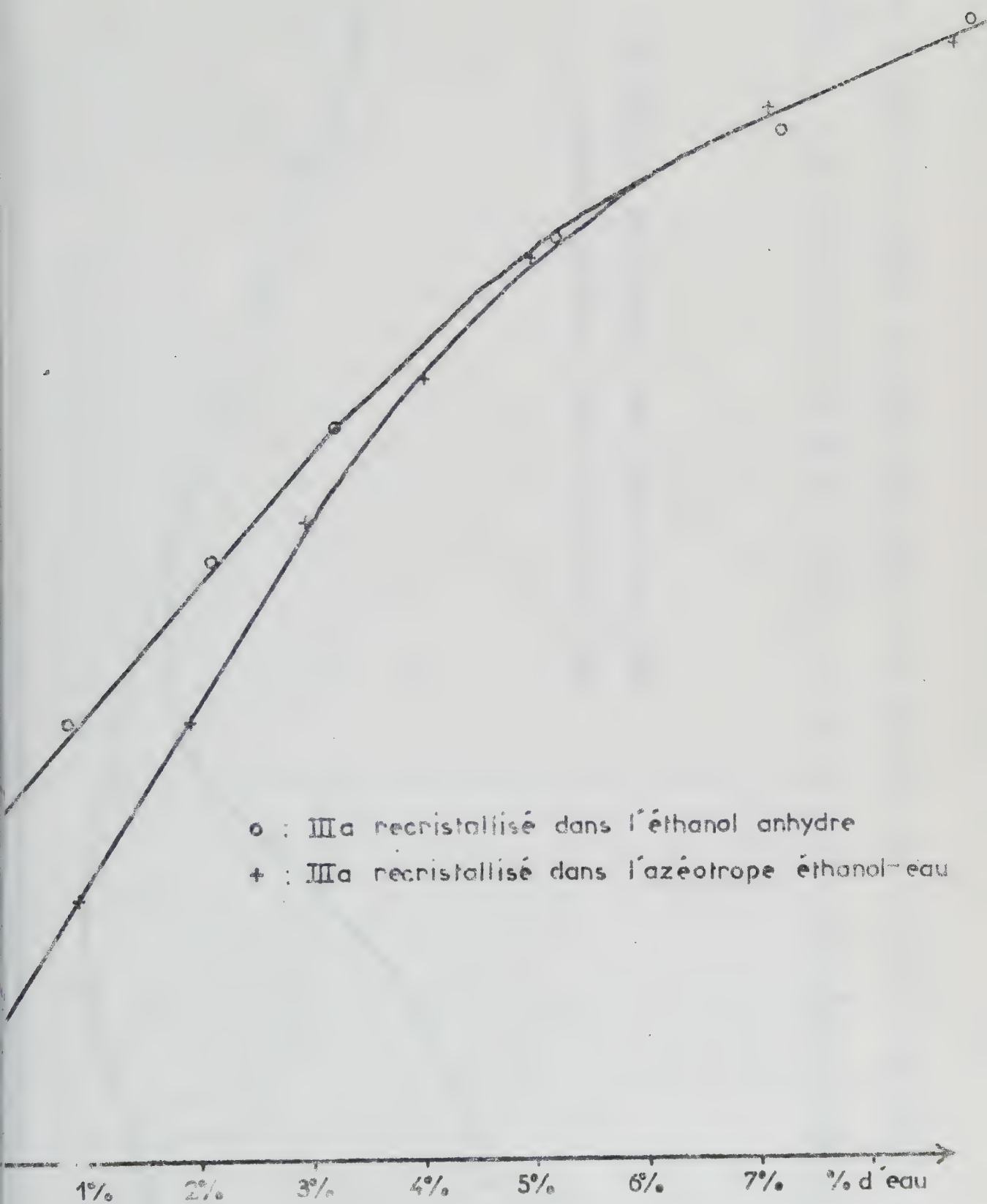


Fig. 21 Thermogramme de la cyanine IIIa hydratée (0,3 torr d'azote)



A mesure que la teneur en humidité s'accroît l'écart entre les caractéristiques électriques des deux formes s'amointrit jusqu'à s'annuler au delà de 6% d'eau. L'existence d'un hydrate défini a par ailleurs pour effet de retarder l'apparition du mode ionique de transport de charge puisque à 25°C avec un champ appliqué de 100 V.cm^{-1} il faut que l'hydratation dépasse 6,5% pour que des anomalies électriques apparaissent alors que dans les mêmes conditions avec le dérivé I_a la limite supérieure du domaine régulier est 4% d'humidité.

La zone de conduction électronique est donc agrandie quand on substitue l'anion iodure du colorant par un anion méthylsulfate. La description des phénomènes instables observés dans le cas de I_a qui fait intervenir les paramètres t_{H_2O}, T, E reste qualitativement valable. Une faible augmentation de ces grandeurs par rapport à des valeurs qui se situent dans le domaine de stabilité se traduit par une dérive positive de l'intensité en fonction du temps alors qu'un écart plus important (plus de 10% d'eau par exemple) agit, de ce point de vue, en sens inverse. Ces irrégularités électriques sont toujours accompagnées par un noircissement de la face de l'éprouvette qui est en contact sur l'anode. Dans ce cas, il est donc vraisemblable que la conductivité électrique soit au moins partiellement due à un déplacement d'ions.

B - ESSAIS EFFECTUES SUR DES ECHANTILLONS MONOCRISTALLINS.

Les monocristaux obtenus suivant la méthode antérieurement décrite (p. 13) ont une forme externe, toujours la même qui est représentative d'échantillons appartenant au système monoclinique (fig.24). Leur dimension moyenne, de l'ordre de 12 mm x 3 mm x 2,5 mm, nous a permis de faire des mesures électriques suivant l'axe du cristal et également suivant les deux directions perpendiculaires. La loi d'OHM est respectée dans l'intervalle autorisé par la tension maximum

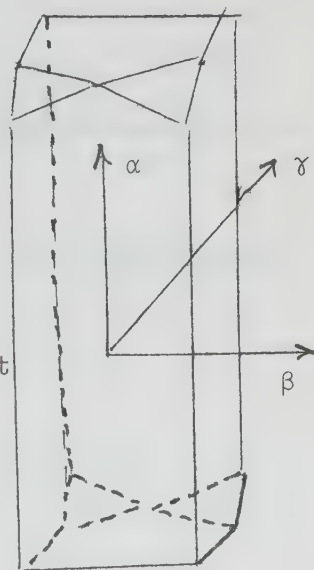


Fig.24

.../...

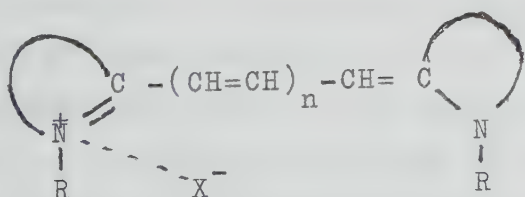
S E C T I O N I V

COMPARAISON AVEC DES TRAVAUX ANTERIEURS ET COMMENTAIRE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

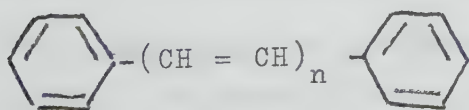
Les études antérieures effectuées sur des colorants ont, d'une manière générale, pour but de décrire le comportement photoélectrique de ces dérivés. Les essais furent effectués sur des couches minces déposées à partir d'une solution ou par sublimation et n'ont pas véritablement de rapport direct avec nos préoccupations. La résistivité dans l'obscurité, rarement mentionnée, est toujours très élevée, supérieure à $10^{10} \Omega \text{cm.}$

Parmi les produits avec lesquels nous avons expérimenté, seul le pinacyanol (que nous avons indexé II_a) a préoccupé quelques auteurs que nous avons déjà cités (p. 24)

Il est plus utile de comparer les cyanines que nous avons choisies comme modèles de structure à électrons délocalisés à des dérivés voisins comme les diphénylpolyènes qui contiennent un enchaînement polyméthinique de même longueur.



cyanine



diphénylpolyène

.../...

d'activation thermique de conductivité aux écarts d'énergie ΔE qui définissent le maximum d'absorption optique de chacun des trois colorants étudiés (Tab.VI).

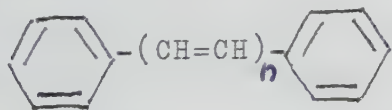
Il va de soi qu'il ne s'agit là que d'un simple rapprochement puisque la grandeur ΔE caractérise une molécule isolée dans un solvant alors que E_{th} est calculée à partir de mesures faites sur un solide qui font intervenir la disposition relative des molécules dans le cristal.

Néanmoins, l'examen des résultats rassemblés sur le tableau VI montre que les deux grandeurs ΔE et E_{th} évoluent dans le même sens, ce qui confirme l'hypothèse suivant laquelle la formation des porteurs de charge est due à des sauts d'électrons du plus haut niveau fondamental à l'orbitale libre la plus proche.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les recherches que nous avons entreprises avaient pour objectif de préciser dans quelle mesure on pouvait confirmer expérimentalement l'hypothèse avancée par certains auteurs et suivant laquelle une structure organique formée d'une séquence linéaire de doubles liaisons conjuguées (enchaînement polyméthinique) devait présenter un comportement électrique remarquable.

Dans ce domaine, les travaux antérieurement rapportés dans la littérature concernaient d'une part les polymères d'acétylène $(-CH=CH-)_n$ dont la structure chimique est d'une régularité assez controversée (et qui, par ailleurs, ont une résistivité électrique très élevée), et d'autre part, certains composés modèles appartenant à la catégorie des diphénylpolyènes II.



II(n variant de 2 à 7)

En se fondant sur des résultats relatifs à ces derniers et qui inspirent une certaine confiance parce que les mesures ont été faites sur des échantillons monocristallins, on aboutit à la conclusion que la structure linéaire hautement conjuguée de ces molécules ne suffit pas pour conférer aux substances correspondantes une conductivité électrique élevée à l'état

.../...

solide. En effet, il faut porter ces composés à une température de 150°C pour voir leur conductivité σ atteindre seulement une valeur qui, suivant l'indice n , est comprise entre 10^{-14} et $10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ et sans pouvoir observer de corrélation très nette entre cette grandeur et le paramètre n (voir Tab.I).

En outre, les énergies d'activation E_{th} déterminées par les mêmes expérimentateurs et qui décrivent la variation de σ en fonction de la température par une relation exponentielle classique du type 1 sont, dans un intervalle qui encadre 150°C et suivant le composé étudié de l'ordre de 3 à 4 électrons-volts ($\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \frac{E_{th}}{2kT} \right)$).

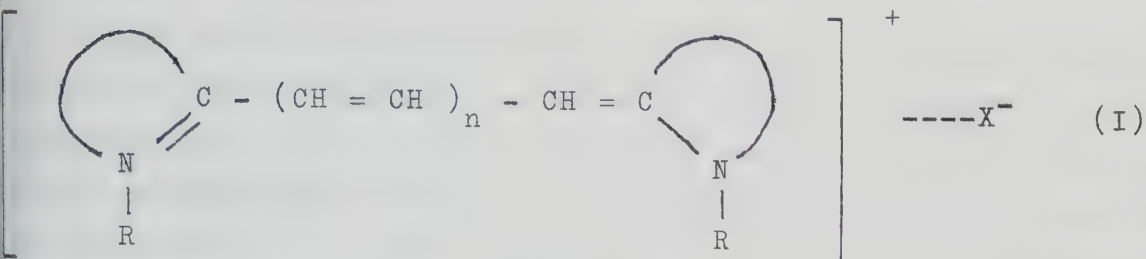
On peut alors calculer, en supposant qu'une telle loi soit suivie jusqu'à la température ordinaire, que la conductivité de ces produits à 25°C serait environ 10^{10} fois supérieure ce qui signifie qu'ils seraient alors de parfaits isolants.

Il nous avait semblé curieux de constater que de telles recherches sur la corrélation qui peut éventuellement exister entre l'état de conjugaison d'un composé organique et ses propriétés électriques avaient conduit leurs auteurs à ne considérer uniquement que le cas d'hydrocarbures polyméthiniques linéaires. Il est en effet bien connu que l'accumulation de doubles liaisons conjuguées dans une structure de ce type n'abaisse pas très rapidement l'énergie du premier niveau excité de la molécule en question. On observe en effet que le maximum d'absorption optique d'un diphenylpolyène de formule générale II ne se situe dans la partie visible du spectre que lorsque l'indice n est égal ou supérieur à 4. Encore faut-il remarquer que la constante d'extinction correspondante est relativement faible et que les composés en cause ne sont habituellement pas considérés comme des matières colorantes. Un tel comportement peut s'expliquer de façon simple grâce à l'image que la mésomérie donne du phénomène de résonance en remarquant que certaines des formes électromères limites que l'on attribue à de telles molécules sont apolaires alors que d'autres résultent

.../...

d'une séparation de charges électriques opposées et que le poids statistique de ces dernières représentations est par conséquent très faible.

Il nous a semblé que l'on pouvait modifier cette situation en ayant recours non pas à ce type d'hydrocarbures, mais à des structures polyméthiniques apparentées comme les polyméthine-cyanines de formule générale I.



Ces réactifs sont en effet de véritables colorants dont le premier terme ($n = 0$ dans I) présente déjà un maximum d'absorption dont la longueur d'onde est supérieure à $4\,000\text{ \AA}$ ($5\,200\text{ \AA}$ lorsque les deux hétérocycles terminaux sont des radicaux dérivés de la N-éthylquinoléine). En outre, les indications spectroscopiques publiées à leur sujet précisent que cette bande intense subit un déplacement bathochrome régulier de $1\,000\text{ \AA}$ environ chaque fois que la variable n augmente d'une unité.

En ce qui concerne les propriétés électroniques de ces espèces chimiques, les seules données relevées dans la littérature concernaient quelques essais relatifs au comportement photoélectrique de couches minces de pinacyanol, lequel est une triméthine cyanine particulière, et les phénomènes décrits n'intéressaient manifestement que les modifications superficielles subies par un échantillon solide soumis à l'action de la lumière.

Ces raisons nous ont incité à entreprendre une étude plus systématique des propriétés électriques de ces colorants appartenant au groupe des cyanines.

.../...

Du point de vue expérimental, nous avons donc été conduit à concevoir un appareillage destiné à la mesure des faibles conductivités. Nous avons ensuite eu à résoudre les problèmes posés par la construction des cellules de mesure et nous avons retenu deux montages adaptés respectivement à des études sur des échantillons préalablement conditionnés et à des essais sous vide ou en atmosphère contrôlée.

Nos premiers essais furent effectués sur des disques de poudre frittée. Cette façon d'opérer soulève fréquemment des réserves, la microtexture des prises d'essais pouvant contribuer d'une manière mal définie à la résistance expérimentale mesurée. Notre opinion sur cette question est qu'il s'agit à chaque fois d'un cas particulier, mais qu'il est cependant possible par un mode opératoire approprié de confectionner des échantillons pulvérulents pleinement représentatifs du solide monocristallin pondéré suivant les différentes orientations spatiales.

Il suffit, pour s'en convaincre, de comparer les caractéristiques électriques des éprouvettes microcristallines de cyanines I_a , I_b et I_c avec les conductivités de monocristaux des mêmes produits mesurées dans les différentes directions cristallographiques; les résistivités extrêmes mesurées dans le second cas encadrent fort étroitement (du fait de la faible anisotropie de conductivité) celle qui décrit le comportement de l'échantillon pulvérulent isotrope.

Nous avons pu préciser davantage par une étude détaillée effectuée sur la triméthine cyanine I_a qui a établi que, dans la mesure où les expériences sont conduites avec une éprouvette homogène frittée d'une manière adéquate et irréversible, les résultats ne dépendent ni de la composition de l'atmosphère dans laquelle la mise en forme a été effectuée, ni de l'état granulométrique de la substance.

.../...

Ces résultats encourageants ne nous ont cependant pas permis de mener à bien des expériences systématiques sur de nombreux disques frittés de cyanines parce que ces prises d'essais sont souvent instables, une rupture mécanique pouvant intervenir peu après l'application de la pression de mise en forme.

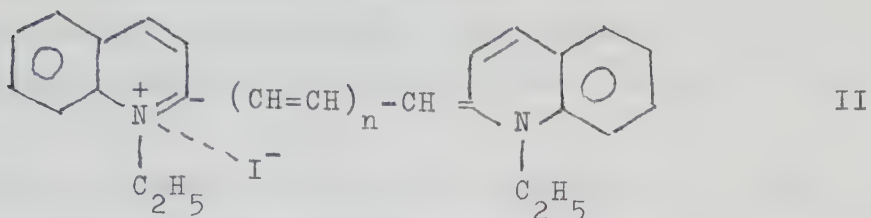
La littérature ne faisant pas mention de l'obtention de monocristaux de colorants nous avons effectué quelques essais préliminaires afin de préciser un mode opératoire permettant de mener à bien la croissance cristalline. La technique courante qui consiste à abaisser la température d'un liquide saturé s'est avérée être totalement inefficace, l'aptitude à la cristallisation du dérivé étant trop médiocre dans le solvant en question ou la diminution relative de la solubilité au refroidissement étant trop faible.

Par contre il a été possible, en évaporant lentement en atmosphère inerte une solution de cyanine dans le diméthylformamide de déposer quelques cristaux qui, bien qu'insuffisants nous ont incité à améliorer ce procédé. La principale difficulté réside dans la formation d'un film sur la paroi latérale du récipient qui contient le solvant (parce que le ménisque liquide qui assure la jonction entre la surface de la solution et le pyrex du bécher offre une superficie localement importante à l'apport de chaleur). Notre montage tourne cet inconvénient en provoquant un courant de convection au sein du liquide par un chauffage approprié. Il nous a permis d'obtenir des échantillons monocristallins suffisamment développés pour permettre une étude électrique complète dans le cas de sept colorants.

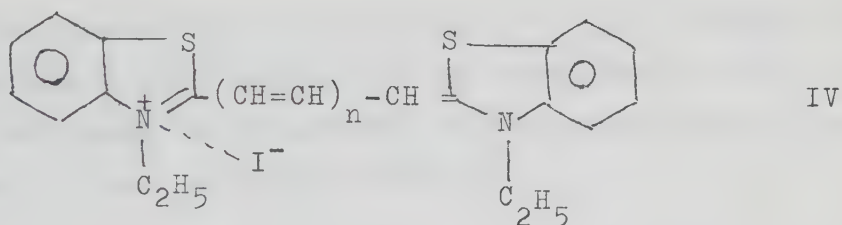
Comparées aux résultats que nous avons déjà rapportés, qui concernent les structures conjuguées voisines que constituent les diphenylpolyènes, les informations que nous avons pu recueillir sur les propriétés semi-conductrices des cyanines apparaissent comme particulièrement dignes d'intérêt. Ces colorants sont

.../...

beaucoup plus conducteurs et l'examen de leurs caractéristiques électriques montre qu'elles sont en relation directe avec le degré de conjugaison:



	Conductivité à 25°C suivant l'axe ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Energie d'activation thermique de conduc- tivité (eV)
n = 1 Composé II _a	$3 \cdot 10^{-13}$	1,82
n = 2 Composé II _b	$5 \cdot 10^{-11}$	1,33
n = 3 Composé II _c	$2,5 \cdot 10^{-8}$	0,71



	Conductivité à 25°C suivant l'axe ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Energie d'activation thermique de conduc- tivité (eV)
n = 1 Composé IV _a	$4,5 \cdot 10^{-13}$	1,85
n = 2 Composé IV _b	$3 \cdot 10^{-11}$	1,25
n = 3 Composé IV _c	$2 \cdot 10^{-8}$	0,70

Il apparaît clairement que la résistivité et l'énergie d'activation thermique décroissent d'une manière régulière et continue avec la longueur de la séquence polyméthinique.

.../...

Ce parallèle suggère l'éventualité d'une analogie entre le mécanisme qui est à l'origine de l'absorption optique et celui qui permet d'expliquer la formation des porteurs de charge. On pense alors à comparer les valeurs de E_{th} à celles de la transition énergétique ΔE (calculée à partir de la longueur d'onde du maximum d'absorption) qui sépare le niveau fondamental le plus élevé occupé de l'orbitale libre la plus proche.

Il va de soi qu'il ne s'agit là que d'un simple rapprochement, le phénomène de conduction étant complexe parce qu'il fait intervenir non seulement les molécules individuelles, mais également leurs interactions réciproques et leurs dispositions relatives. Cependant la corrélation qui existe entre les valeurs de E_{th} et celles de ΔE , liée au fait que tous les colorants se présentent à l'état solide suivant le même système cristallin, confirme l'hypothèse émise suivant laquelle le processus qui donne naissance aux porteurs de charge est analogue à celui qui rend compte des propriétés optiques.

Cette interprétation moléculaire de l'énergie d'activation thermique trouve également sa justification dans le fait que cette grandeur expérimentale est rigoureusement isotrope comme nous l'avons toujours constaté.

La mobilité des porteurs de charge, par contre, est supérieure dans la direction parallèle à l'axe des cristaux comme le prouve la valeur deux ou trois fois moins élevée de la résistivité lorsqu'elle est mesurée suivant la dimension la plus développée. Ce phénomène d'anisotropie pour établi qu'il soit, est cependant faible. Le nombre très restreint de mesures antérieures qui ont été effectuées dans les trois dimensions sur des échantillons monocristallins ne nous permet pas de situer nos observations dans un contexte très général. Il semble cependant qu'une anisotropie importante ne puisse se manifester que dans le cas de structures remarquablement dissymétriques (graphite, sels doubles complexes du tétracyanoquinodiméthane).

.../...

Enfin, et dans un tout autre ordre d'idées, il nous paraît utile de rapporter que nous avons examiné l'influence de l'humidité sur les caractéristiques électriques de deux colorants voisins dont l'un présente la particularité de former un hydrate défini. Il s'avère que la conductivité s'effectue sans transport de matière pourvu que la teneur en eau reste inférieure à un taux limite qui est fonction de la température et du champ électrique appliqué. L'hydrate retarde l'apparition du mode ionique de conduction.

BIBLIOGRAPHIE

- (¹) D.D.ELEY - Nature(**G.B.**)162,819(1948)
A.T.VARTANYAN -Zh.Fiz.Khim.22,769 (1948).
- (²) A.T.VARTANYAN-Zh.Fiz.Khim.22,201 (1947)
- (³) F.GUTMANN et L.E.LYONS-
Organic Semiconductors
(John Wiley and Sons, New York, 1967)
- (⁴) D.FOX, M.M.LABES, et A.WEISSBERGER-
(Editors) Physics and Chemistry of the
Organic solid state (1965)
(voir la monographie de KOMMANDEUR dans le Tome II)
- (⁵) M.HEIDER - Thèse Doct.Spéc.Nancy (1968)
- (⁶) L.K.H.VAN BEEK et W.DRENTH-
Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 84,1,118(1965)
- (⁷) M.KORAL, D.BONIS, A.J.FUSCO, P.DOUGHERTY, A.LEIFER, J.E.LUVALLE-
J.of Chem.Engen.data 9,3,406(1964)
- (⁸) M.KORAL, A.LEIFER, D.BONIS, M.COLLINS, P.DOUGHERTY, A.J.FUSCO
et J.E.LUVALLE-
J.of Chem.Engen.data, 10,1,67 (1965)
- (⁹) T.OGATA - Proc.Imp.Acad.(Tokyo)8,421 (1932)
- (¹⁰) L.T.YU et R.BUVET- J.de Physique, 24,677 (1963)
- (¹¹) C.M.HUGGINS et A.M.SHARBAUGH-
J.of Chem.Phys.38,2.393 (1963)
- (¹²) L.SCHIELER, H.R.ANDERSON et P.L.NICHOLS-
Jr.Memo.N°20-162-Jet Propulsion Laboratory
Pasadena, Californie(1958)
- (¹³) A.T.VARTANYAN et J.A.KARPOVICH-
Zh.Fiz.Khim.32,543 (1958)

.../...

- (¹⁴) R.TERENIN, H.KALLMAN et M.SILVER-
Symposium on Electrical Conductivity in Organic
Solids-Interscience New-York 41(1961)
- (¹⁵) H.MEIER - Z.Physik.Chem.208,325 (1958)
- (¹⁶) H.KUHN - Angew.Chemie,3,93 (1959).
-

NANCY, 1^e

VU et APPROUVE

et PERMIS D'IMPRIMER

Le Président de l'Université
de NANCY I

J.R.HELLUY

Le Président de
l'U.E.R.-P.C.B. ,

F.STEPHAN

